

Diplomová práce

Technologie kování tlakových nádob pro skladování
vodíku

Technology of forming pressure vessels for hydrogen
containment

Jméno autora: Bc. František Vrána

Rok odevzdání: 2021

Abstrakt:

Tato práce se zabývá vlastnostmi a strukturou tlakových lahví na vodík a parametry jejich kování.

Klíčová slova: Vodík, tlakové lahve, kování, mikrostruktura, vlastnosti

Abstract: This thesis is about the properties and microstructure of pressure vessels for hydrogen storage and the forging of said pressure vessels.

Keywords: Hydrogen, pressure vessels, forging, microstructure, properties

Obsah

Úvod.....	5
Vodík.....	5
Tlakové lahve.....	5
Nadrozměrná tlakové lahev [3],[4].....	6
Tvar, rozměry a pracovní zatížení tlakových nádob na vodík.....	6
Tvar.....	6
Tělo.....	6
Hrdlo [7].....	7
Rezervy na korozi.....	7
Rozměry.....	7
Skládování v plynném stavu.....	8
Skládování v kapalném stavu.....	8
Skládování v tuhém stavu.....	9
Rozbor technologie kování tlakových nádob.....	9
Plánovaná teplota.....	9
Plánovaný tlak.....	10
Plánované zatížení.....	10
Tloušťka stěny.....	10
Samotná výroba.....	11
Přidání hrdla.....	12
Kování kombinovanými kovádky.....	12
Kování tvarovými kovádky.....	13
Výroba ve Vítkovicích.....	15
Materiál.....	15
Postup.....	15
Výroba protlačováním.....	15
Výroba lahví z trubek.....	19
Tepelné zpracování.....	19
Kalení.....	19
Popouštění.....	20
Požadovaná struktura a mechanické vlastnosti.....	20
Požadované vlastnosti.....	20
Pevnost.....	20
Únavová pevnost.....	21
Tranzitní teplota.....	21
Chemické složení.....	21
Požadovaná struktura.....	22
Stanovení struktury a vlastností výkovků tlakových nádob po dokování a tepelném zpracování.....	23
Vlastnosti.....	23
Mez kluzu.....	23
Nárazová práce.....	24
Tažnost.....	24
Struktura.....	24
Velikost zrna.....	25
Strukturní fáze.....	25

Zkoušení vlastností tlakových nádob.....	26
Příprava na zkoušky.....	26
Tlaková zkouška.....	27
Zkouška únavové životnosti.....	28
Zkouška tvrdosti.....	28
Brinellova tvrdost.....	28
Vickersova tvrdost.....	29
Zkouška tahem.....	29
Zkouška zploštěním.....	30
Zkouška vrubové houževnatosti.....	30
Vodíkem indukované praskání podle normy NACE TM0284.....	31
Zkouška metodou disku.....	31
Zkouška podle principů lomové mechaniky.....	33
Zkušební metoda pro určení odolnosti ocelových lahví vůči praskání způsobenému vodíkem.....	35
Únavový test JIS-CNCM439.....	36
Vliv rychlosti deformace a teploty na mechanické vlastnosti oceli SA508 Cl.3 pro tlakové nádoby nabitě vodíkem.[34].....	38
Analýza vlivu základních parametrů kování na vývoj struktury a mechanických vlastností výkovků tlakových nádob.....	41
Vliv deformace a chlazení.....	41
Vliv tepelného zpracování.....	43
Vlastní experiment.....	45
Zkouška ohybem.....	45
Tahová zkouška.....	45
Zkouška lomové houževnatosti.....	46
Zkouška tvrdosti podle Brinella.....	46
Zkouška zploštěním.....	47
Zkoušení makrostruktury.....	47
Závěr.....	49

1 Úvod

Vodík je použitelný jako palivo, jak pro zahřívání předmětů pro účely jejich tavení, tak pro pohon vozidel.

Ovšem s vodíkem je také jedna obtíž, a to ta, že difunduje skrz většinu materiálů, některé z nichž také křehnou, když je v nich rozpuštěný.

Tato práce se bude zabývat tvorbou velkých tlakových nádob schopných skladovat vodík.

1.1 Vodík

Vodík je prvkem s relativní atomovou hmotností 1 a atomovým poloměrem 28pm [1].

Čistý se vyskytuje jako plyn s dvouatomovou molekulou. Ve většině sloučenin má oxidační číslo +I, v hydridech -I.

Jeho spalné teplo je 12,8 MJ/m³ za standardního tlaku.

Pro porovnání, benzín má spalné teplo 45,22MJ/kg [2], což při hustotě benzínu průměrně 70,5g/cm³ znamená, že jeho objemové spalné teplo je 3188 MJ/m³. To znamená, že pro stejné objemové spalné teplo vodík musí být stlačený na 297,11 atmosfér.

Vodík má kritickou teplotu -239,9°C [1] a je tedy nemožné ho za obvyklých teplot zkapalnit, ale je možné ho stlačit.

Vodík je vysoce hořlavý, v molárním poměru s kyslíkem 2:1 výbušný. Je skladován v tlakových lahvích označených červeně.

1.2 Tlakové lahve

Tlakové lahve jsou nádoby, obvykle vyrobené z kovu, určené ke skladování a přenášení látek, které jsou plynné při normálním tlaku. Jsou většinou válcovitého tvaru, na jedné podstavě zakončené kopulí s kohoutem.

Tlakové lahve jsou barevně označeny podle plynu, pro který jsou určeny.

Jelikož mají velký vnitřní tlak, je velké riziko protržení. A pokud se tlaková lahev protrhne, vede to k mechanické explozi a podle uskladněné látky i k dalším nežádoucím účinkům jako je požár, nebo otrava.

Proto jsou tlakové lahve často kontrolovány.

Každá tlaková láhev je revidována:

- Před uvedením do provozu. Zpráva z této revize se stává přílohou k tlakové nádobě.
- Do dvou týdnů po uvedení do provozu a potom vždy do roka od předchozí revize.
- Alespoň každých 5 let vnitřní revize, včetně zkoušky těsnosti.
- Tlaková zkouška alespoň jednou za 9 let nebo po každé opravě nebo rekonstrukci, provozní přestávce delší než 2 roky, překročení nejvyššího provozního tlaku či teploty, nebo když je o podle vnitřní revize nutné. Prováděna vodou nebo jinou nehořlavou kapalinou.

1.3 Nadrozměrná tlakové lahev [3],[4]

V roce 2017 zavedla firma Vítkovice Heavy Machinery výrobu nadrozměrné tlakové lahve na vodík. Tato lahev měla válcový tvar, délku 12m, vnější průměr 0,8m a vnitřní průměr 0,6m. Pracovní tlak byl plánovaný na 1000 bar.

Jednou z výhod bylo, že nebylo nutné použít zvláštní zařízení pro zahrdlení lahve.

Tato lahev měla být používána pro průmyslové skladování vodíku, kde by se lahev naplnila a potom po dlouhou dobu dodávala vodík pro výrobu.

2 Tvar, rozměry a pracovní zatížení tlakových nádob na vodík

2.1 Tvar

2.1.1 Tělo

Většina tlakových nádob je válcovitého tvaru, s výjimkou nýtovaných, a má celočíselný poměr délky k průměru (2:1, 3:1, 4:1). Je obvyklejší používat svislé nádoby než vodorovné, protože je u nich jednodušší dosáhnout rovnoměrného tlaku po obvodu. Je ovšem mnoho případů, kdy je výhodnější vodorovné umístění. Může být použito pro oddělení fází nebo pro jednoduchý přístup dovnitř pro čištění.[5]

Existují také tlakové lahve kulovitého tvaru, které by z hlediska tlaku byly lepší, než válcovité. Ale kvůli obtížnosti výroby v praxi nejsou moc používány.

Přestože polokulovité hlavy by lépe rozkládaly tlak, často jsou použity mělké. Říká se jim talířové, a jsou kompromis mezi minimalizací pnutí a jednoduchostí výroby. Je mnohem jednodušší je vytvarovat a pokud jsou trochu tlustší, dosáhnou stejné odolnosti proti tlaku. Talířové hlavy mají obecně jednu ze dvou geometrií: poloelipsoidní nebo torisférické. Torisférické mají plát s daným poloměrem, připojený k plášti válce toroidním spojem. Jelikož je relativně jednoduché je vyrobit, jsou torisférické hlavy nejobvyklejšími hlavami tlakových nádob.[6]

2.1.2 Hrdlo [7]

Každá tlaková nádoba musí mít alespoň jedno hrdlo

Hrdlo je otvor v nádobě, skrz který tekutina vstupuje a vystupuje z nádoby. Hrdlo většinou vyčnívá z nádoby a končí částí na připojení dalších částí potrubí nebo zařízení. Hlavní funkce hrdla jsou:

Součástí hrdla jsou límec, krk, a výstuha.

Hrdla se dělí na radiální a neradiální, podle toho, jestli směřují od středu nádoby.

Také na přiložené a zapuštěné, podle toho, jestli jsou vloženy částečně do nádoby, nebo ne.

Některá hrdla mají dostatečnou tloušťku stěny na to, aby nepotřebovala výstuhu.

2.2 Rezervy na korozi

Rezervy na korozi jsou většinou mezi 1,5mm a 5mm. Rezervy na korozi jsou menší u vybavení pro převod tepla, protože pro ten je významná tloušťka stěny.

Pokud ke korozi nemůže dojít, nebo je zanedbatelná je možné navrhnout nádobu bez rezerv na ni.

2.3 Rozměry

Rozměry tlakových nádob se liší podle potřeb.

Třeba Buldogsteel prodává tlakové lahve v rozměrech podle tabulky 1.

Tabulka 1: Prodávané tlakové lahve [8]

Objem nádoby (m ³)	Rozměry (bez hlav)(m)
1,893	1,219øx1,524

3,785	1,524øx2,438
5,678	1,524øx3,048
7,571	1,524øx3,962
9,464	1,829øx3,657
11,356	1,524øx6,096
15,14	1,829øx5,486
18,927	1,829øx7,315
22,712	1,829øx8,534
30,283	2,438øx6,096
37,854	2,438øx7,315
45,425	2,742øx7,315
56,781	3,048øx7,315
75,708	3,048øx9,754
94,635	3,048øx12,192
113,562	3,048øx14,630

2.4 Skladování v plynném stavu

Pro stacionární aplikace jsou obvykle použity bežešvé tlakové lahve z nízkouhlíkové nebo legované oceli. Jejich objem je do 50 l. Pro mobilní aplikace jsou používány kompozitní tlakové nádoby s objemem v desítkách až stovkách litrů.[9]

Typickým tlakem je 350 barů, v moderních aplikacích i 450 až 700 barů a technologický limit je 1000 barů.[9]

Ve vozidlech je válcovitý tvar často deformován. [9]

Existuje více typů nádrží na vodík, podle materiálu a tlaku, na který jsou určeny.

Typ 1 je vyroben pouze z kovu. Typ 2 je kovový, omotaný skleněnými, armidovými, nebo uhlíkovými vlákny (do 29.9MPa). Typ 3 je vyrobený z kompozitu jednoho z předchozích vláknitých materiálů, obaleného kovem (do 70MPa). Typ 4 je vyroben z kompozitu, kolem kterého je termoplast (do 70MPa). A typ 5 je vyroben pouze z kompozitu (do 1000MPa).[10]

2.5 Skladování v kapalném stavu

Pro dosažení kapalného stavu vodíku je potřeba podkročit jeho kritickou teplotu. To znamená zchladit skladovací nádobu pod -240 °C.

Nejjednodušším zkapalňovacím cyklem je Joule-Thompsonův cyklus. Plyn je nejdříve stlačen a poté zchlazen v tepelném výměníku. Potom je rozptýlen tryskou a tím v něm proběhne adiabatický jev a vznikne určité množství kapaliny. Zchlazený plyn je odseparován a vrácen do kompresoru skrz výměník. Joule-Thompsonův cyklus funguje pro plyny jako je dusík, které mají teplotu inverze vyšší, než pokojová teplota. Vodík se ovšem na pokojové teplotě zahřeje při expanzi. Aby se vodík při expanzi zchlادil, musí být pod svou teplotou inverze, tedy 202 K. Proto je vodík většinou předchlazen kapalným dusíkem než proběhne první expanze cyklu. Změna volné entalpie mezi plynným vodíkem na 300K a kapalným vodíkem na 20K je 11640kJ/kg. Nutná teoretická energie na zkapalnění vodíku z pokojové teploty je $W=3,23\text{kWh/kg}=11,628\text{MJ/kg}$, praktická práce je kolem $15,2\text{kWh/kg}=54,720\text{MJ/kg}$, téměř polovina spodního spalného tepla vodíku.[11]

Jsou používány vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi při maximálním přetlaku 5 barů při teplotě -253°C . [9]. Tato metoda má velkou nevýhodu. Zkapalnění vodíku sníží tlak a umožní skladovat velké množství vodíku, ale pokud není nádrž kontinuálně chlazená, je vodík se znovu vypaří a je riziko, že ji roztrhne.

2.6 Skladování v tuhém stavu

Vodík lze také skladovat v tuhém stavu, v hydridech kovů. To má, oproti skladování v plynném nebo kapalném stavu výhodu bezpečnosti, jelikož tyto hydridy jsou za normálních podmínek stabilní a není tedy riziko náhodného protržení nádrže. Obvyklým kovovým prvkem pro skladovací hydridy je hořčík, jelikož má dobrý poměr skladovaného vodíku na hmotnost a je relativně levný.[12] Tato stabilita je ovšem také nevýhodou. Pro získání vodíku zpět z hydridů je potřeba je zahřát na teploty kolem 400°C , což zpotřebovává energii a je tudíž kotraproduktivní při potřebě vyrobit energii.

3 Rozbor technologie kování tlakových nádob

3.1 Plánovaná teplota

Jelikož pevnostní vlastnosti materiálu klesají s rostoucí teplotou a některé oceli jsou při velmi nízkých teplotách křehké, je potřeba stanovit, v jakých teplotách má být tlaková nádoba používána.

3.2 Plánovaný tlak

Je obvyklé tlakovou nádobu navrhnout na vyšší tlak, než na který je určena. Turton doporučuje buď 10% nad maximální operační tlak, nebo $0,69-1/7$ baru nad něj, co z toho je vyšší. Maximální operační tlak je určen jako obvyklý tlak plus 1,7 baru. V případě, že tlaková nádoba bude vystavována vnějšímu tlaku, je plánováno pro maximální rozdíl mezi vnitřním a vnějším tlakem.[5]

Pokud se očekává, že tlaková nádoba bude vystavována vakuovému stavu, musí být navržena tak, aby vydržela i podtlak 1 atmosféry.[5]

To je velmi důležité. Navrhnout zařízení k odolání vnitřního tlaku není nutně to samé, jako navrhnout zařízení, které odolá vnějšímu tlaku.

3.3 Plánované zatížení

Tlakové nádoby musí být navrženy tak, aby vydržely zatížení. Ta se dělí na hlavní a vedlejší. Hlavní zatížení musí být započítáno, zatím co u vedlejších je to nutné pouze, pokud není jiný způsob jak potvrdit, že je tlaková nádoba vydrží. Mohou být porovnány s jinými nádobami podobných parametrů. [5]

Hlavní zatížení zahrnují: Plánovaný tlak včetně tlakových hlav, maximální operační hmotnost, vítr, zemětřesení, a jakékoli břemena, která má tlaková nádoba nést. [5]

Vedlejší zatížení zahrnují: Lokální napětí způsobené podpěrami, vnitřní strukturou a připojenými trubkami, nárazy způsobené náhlým vpouštěním a vypouštěním kapalin, točivé momenty způsobené přesuny těžiště, a zatížení způsobené změnami tlaku a teploty. [5]

3.4 Tloušťka stěny

Tloušťka stěny závisí na různých faktorech, jako jsou mez kluzu materiálu za daných podmínek, poloměr tlakové nádrže a efektivita spojů. [5]

Podle Peterse by pro svařované nádoby by tloušťka stěny (bez rezerv na korozi) neměla být pod 2,4mm, pro nýtované 4,8. Pro parní motory s nepřímým ohřevem by měla být alespoň 6,4mm.[5]

Podle Turtona by tloušťka stěny měla záviset na poloměru nádoby, podle tabulky 2.[5]

Tabulka 2: Závislost tloušťky stěny na objemu tlakové nádoby

Poloměr	1,07m	1,07m až 1,52m	1,52m
Stěna	4mm	8,1mm	11,7mm

Potřebná tloušťka stěny se dá alternativně vypočítat podle rovnice: [13]

$$t_s = \frac{D}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{10 F R_e - \sqrt{3} p_h}{10 F R_e}} \right) \quad (1)$$

kde t_s je tloušťka stěny v mm,

D je vnější průměr lahve v mm,

F je konstanta tepelného zpracování. Pro zušlechtnuté lahve je rovna 0,767

R_e je mez kluzu v MPa

p_h je tlak v barech (1bar=0,1MPa)

Tloušťka stěny by ovšem nikdy neměla být nižší, než:[13]

$$t_s = \frac{D}{250} + 1 \quad (2)$$

Tloušťka dna je rovnicemi počítána různě pro konvexní a konkávní dna. Pro konvexní dna je: [13]

$$t_d = 1,5 * t_s \quad (3)$$

kde t_d je tloušťka dna

A pro konkávní dna je: [13]

$$t_d = 2 * t_s \quad (4)$$

3.5 Samotná výroba

Je několik možností jak vykovat tlakové nádoby. První, a nejjednodušší je zatočit obdélníkový plech do pláště válce a navařit k němu hlavy.

Druhou možností je vykovat duté těleso přímo a navařit hlavy. Případně jednu vykovat jako dno polodutého tělesa a druhou navařit.

Třetí možností je vykovat duté těleso a potom uzavřít hlavy jako jeho konce.

Také je možné vytvořit tlakové lahve zpětným protlačováním sochoru.

Technologie zpětného protlačování je používána obzvlášť při tváření barevných kovů, jako jsou slitiny mědi a hliníku. Pro tváření oceli se tato metoda používá méně, ovšem je nenahraditelná v případech, kdy potřebujeme vyrobit polotovar kruhového průměru s příčným průřezem ve tvaru U nebo také trubkový polotovar. Velkou výhodou této metody je dosažení

vysoké rozměrové přesnosti výrobku a také zachování kvalitního povrchu. Naopak nevýhodou je deformační odpor, který omezuje délku průtlačníku, do které může být materiál tvářen. Tlak působící na materiál ve všech směrech, také umožňuje tváření kovů s nízkou tvářitelností. [13]

Jednotlivé ocelové části jsou svařeny dohromady pro vytvoření tlakových nádob ve tvaru válců nebo koulí. Aby se zabránilo poškození během sváření, jsou zavedena určitá opatření při určování potřebných vlastností pro oceli použité pro dané části. [14]

3.5.1 Přidání hrdla

Pro přidání hrdla je nutné v nádobě vyhloubit díru. Toto snižuje pevnost nádoby v okolí. [7]

Většina hrdel má vystužovací plát nebo podložku. Pro některé aplikace (speciální, vražedné, cyklické, vysokotlaké, vysokoteplotní, nebo s velkými teplotními gradienty) je doporučeno použít necelistvá hrdla, podle pojmenování kódu ASME. Proto musí být vystužovací podložka nahrazena samovystuženým (nebo kovaným) hrdlem. Samovystužené hrdlo může mít buď krk proměnné tloušťky, nebo konstantní tloušťky, přičemž první z toho je více specifické a tudíž dražší, zatímco druhé může použít standardizovaná hrdla, obvykle nazývaná dlouhá navařovací hrdla. Dále, pokud je vybavení vystaveno cyklické námaze a je očekáváno mnoho cyklů, nebo pokud má být hrdlo vystaveno vibracím, mělo by být zváženo hrdlo z jednoho kusu. Například sestavené by nebylo přijatelné. [15]

Je také možné pomocí hydraulického lisu vytvořit hrdlo z materiálu samotné nádoby. [16]

Buď pomocí klasických (rovných, úhlových) kovadel s vylepšenou vložkou ze speciální oceli, která nebude mít nepříznivý vliv na kvalitu povrchu zahrndlení, nebo pomocí speciálních kovadel s tvarovou dutinou pro získání lepší geometrie zahrndlení a dosažení požadované kvality povrchu. [16]

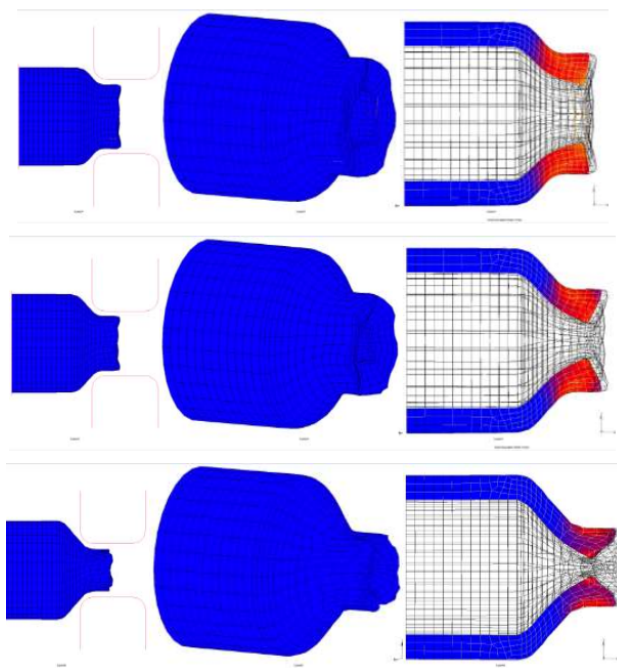
Obě technologie byly prověřeny metodou konečných prvků. [16]

3.5.1.1 Kování kombinovanými kovadly

Pro výpočet byl výchozí polotovár stanoven jako trubka o vnějším průměru 750mm a vnitřním průměru 550mm. Jelikož jsou důležité pouze konce, počítalo se to jako 3D úloha. Materiál byla ocel 34CrMo4. Teplota byla 1100°C, přičemž bylo použito volné ochlazování. Použitý software byl MARC respektive Simufact Forming. [16]

Výchozí polotovár byl uchycen v manipulátoru a postupně zatlačován mezi kovádla, přičemž byl po malých krocích otáčen. Deformace byly také malé, s úběry v rozmezí mezi 10mm a 30 mm.

Výsledek simulace je vidět na obrázku 1.[16]

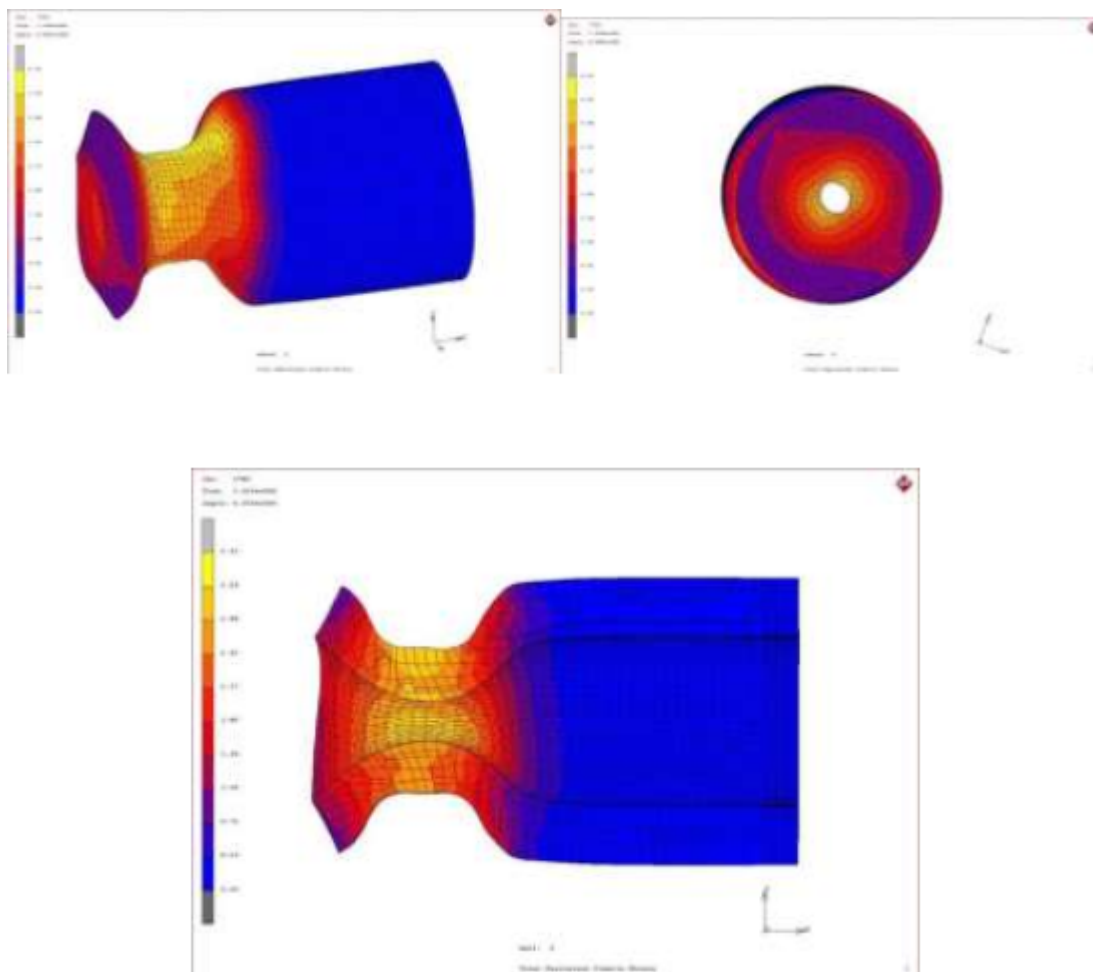


Obr. 1: Postup a výsledek zakování na kombinovaných kovádlech

3.5.1.2 Kování tvarovými kovádly

I v tomto případě je vstupním polotovarem trubka zahřátá na kovací teplotu a uchycená v manipulátoru. V případě této technologie není ovšem postupně zatlačena mezi kovádla v místě dutiny, ale celá oblast určená pro zahrdlení je deformována náraz. Otáčení po malých krocích zůstává a velikost deformace mezi 10mm a 30mm také.[16]

Tvarová kovádla mají zaoblené oba konce. Kování začíná takovým záběrem, aby konec trubky byl rovnoběžný se stěnou kovádla. Tak vznikne prosazení a příruba na konci brání trubce v podélném pohybu. Tím se zajistí rovnoměrné zakování a vyhovující tvar hrdla. Délka hrdla je regulována délkou rovné části kovádel. Je výhodné nastavit větší délku rovné části hrdla a přebytek odstranit s přírubou. Výsledný tvar je na obrázku 2. [16]



Obr 2: Výsledný tvar hrdla kovaného tvarovými kovadly.

Uvedené technologie byly vybrány pro reálnou aplikaci a z nich byla poté vybrána varianta kování pomocí kombinovaných kovadel. Důvodem bylo, že náklady na výrobu kombinovaných kovadel jsou příliš vysoké a nedokonalý tvar zahrdení při použití rovných kovadel je možné vylepšit mechanickým opracováním zároveň s opracováním hrdla nádoby. Bylo však nutné řešit další problém, a to, že při použití rovných kovadel je tvářený kov téměř nepřetržitě v kontaktu s kovadlem v pouze jednom místě. Je tedy riziko enormního opotřebení v tom místě a následné zakování by probíhalo za stížených podmínek. Proto byla kovadla opatřena vyměnitelnou vložkou z nástrojové oceli. [16]

Zahrdení bylo odzkoušeno na polotovaru o délce cca 1500mm, vnějším průměru 830mm a vnitřním průměru 570mm. Navržený postup kování byl, že úběry postupně klesaly z 30mm na 10mm, polotovar byl posunován střídavě o 40mm a o 0mm a pootáčen v rozmezí mezi 10° a 15°. Výsledky jsou na obrázku 3.



Obr.3: Výsledek zahrndlení pomocí kombinovaných kovadel.

3.5.2 Výroba ve Vítkovicích

3.5.2.1 Materiál

Ve Vítkovici Cylinders vyrábějí tlakové lahve z bloků nebo plynule litých polotovarů ocelí 34CrMo4 [17][18], 42CrMo4[18] a 46Mn5. [18]

Materiál nesmí obsahovat žádné vady. Přířez je různě dlouhý podle typu lahve a jeho čela jsou co nejkolmější, aby nedošlo k nerovnoměrnému toku materiálu.

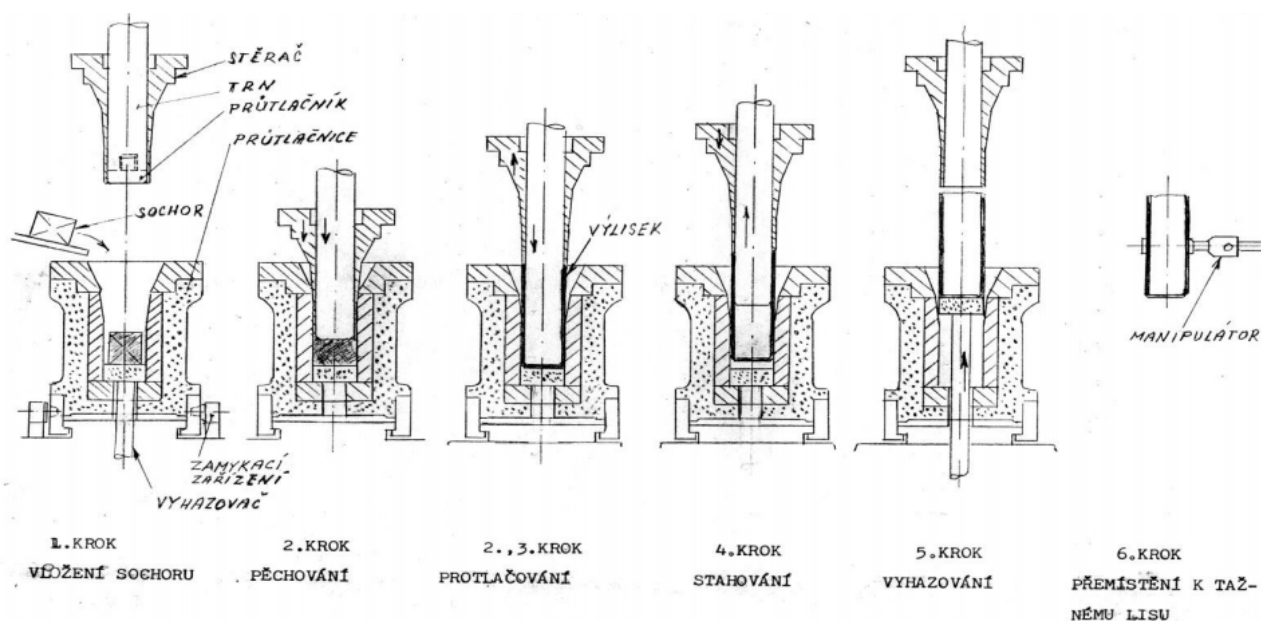
3.5.2.2 Postup

3.5.2.2.1 Výroba protlačováním

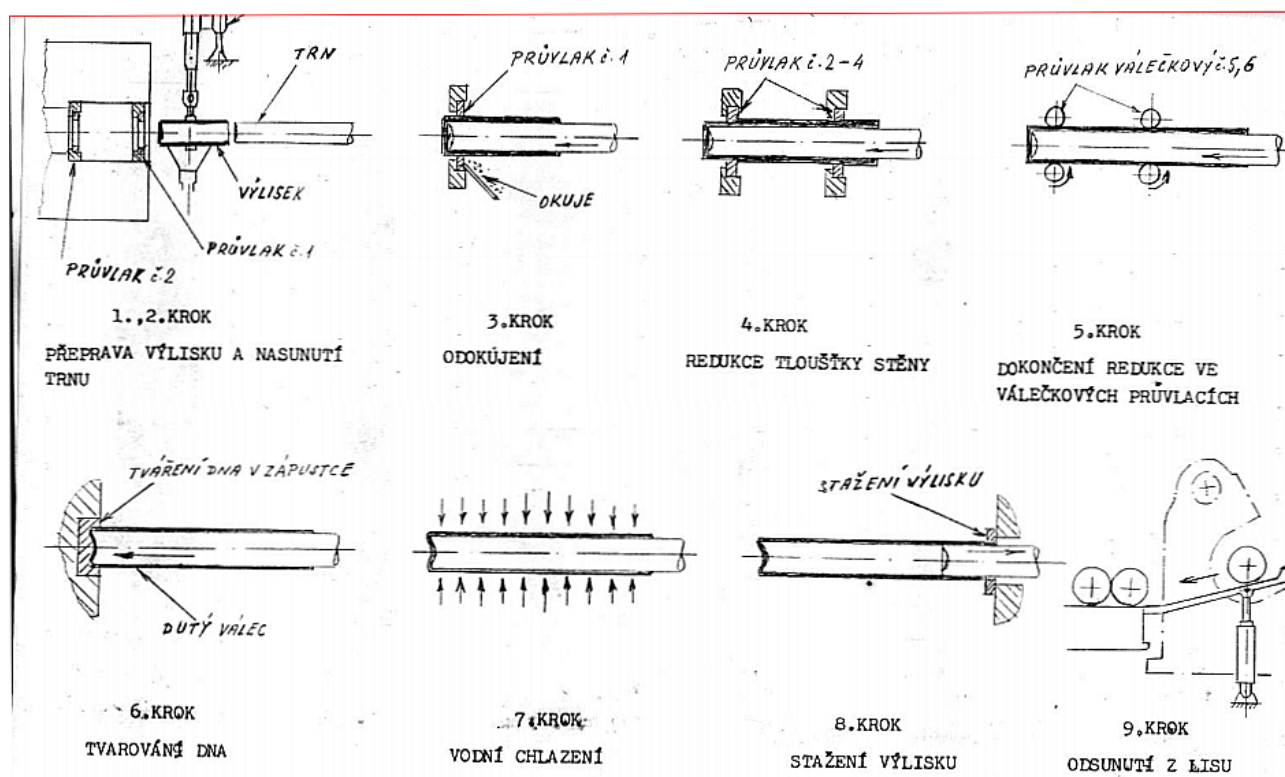
Vstupní materiál je nadělen. Nadělené špalky jsou inkukčně ohřáty, jejich okraje jsou odstraněny, a pak jsou zpětně protlačeny.[19] Teplota protlačování je 1200°C.[18]

Protlačování se děje na svislém hydraulickém lisu o síle 18MN, s průměrem protlačku 178 až 244mm, nebo na lisu o síle 35MN s velikostí protlačku 225 až 267mm. Postup protlačování je na obrázku 4.[18] Touto operací je zhotoven polotovar s dnem o požadované tloušťce dna lahve.[18] Dále je polotovar protažen, při čemž se teplota postupně sníží na 600 až 700°C.

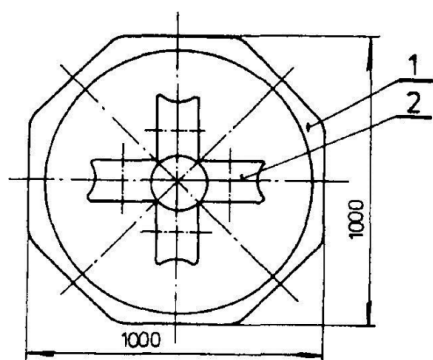
Toto je provedeno na hydraulickém lise o síle 2,5MN pro menší výkovky a 5 nebo 10MN pro větší výkovky, postup na obrázku 5, průchodem přes 1 redukční kroužek a 7 až 8 kazet, jejichž rozměry jsou na obrázku 6. [18]



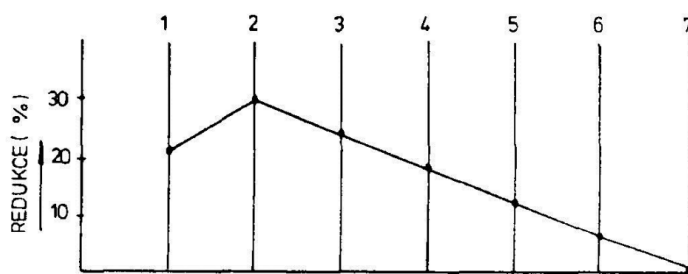
Obr.4: Postup protlačování[20]



Obr.5: Postup protahování[20]



Tvar a rozměry kazety s válečky
(příčný průřez)



Počet a řazení jednotlivých kazet (1 až 7) při protahování
a velikost aplikované deformace (redukce)
v jednotlivých kazetách

Obr.6: Tvar a rozměry redukčních kazet[17]

Okamžitě po pro protažení je dno tvarováno v zápustnce na konci lisu. Tímto je pouze změněn tvar dna, ne jeho tloušťka. Všechny tyto operace jsou provedeny z jednoho ohřevu. Během protlačování a protahování probíhá relativně velká deformace, až 70% a protlačování také způsobuje velké třecí síly.[18]

Díky vysoké teplotě tváření a velkým hodnotám deformace velmi narůstá počet mřížkových poruch, také ovšem jsou aktivovány uzdravovací procesy (post)dynamické a statické rekrytalizace, které hustotu dislokací znovu snižují. Tyto uzdravovací procesy pokračují i mezi operacemi. Rekrytalizací dochází k tvorbě nových zrn, což umožňuje další tváření[18]

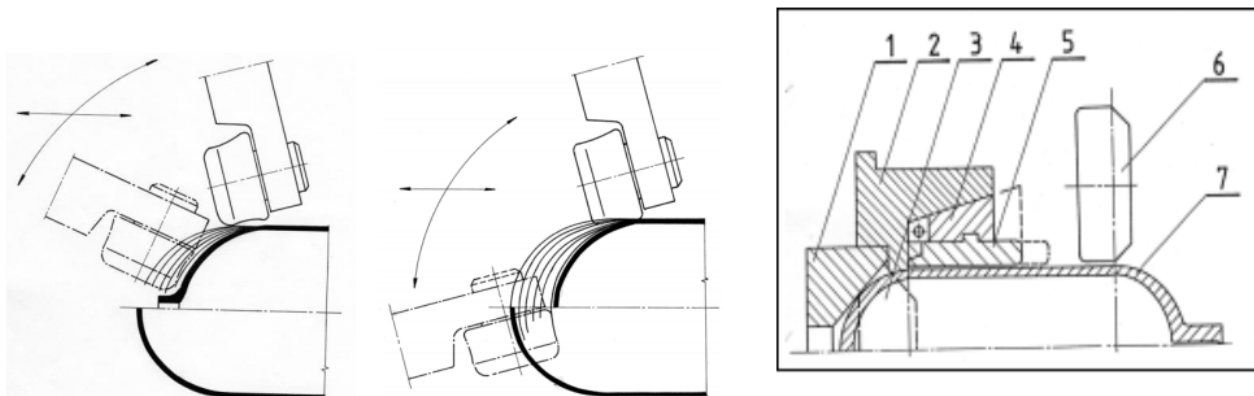
Během protahování deformace postupně klesá z přibližně 30% na téměř 0%. Během protahování je již příliš nízká teplota na dynamickou rekrytalizaci a nepatrné snížení hustoty dislokací se děje pouze dynamickým zotavením. Nedochozí tudíž k růstu zrn, ta jsou místo toho zplošťována ve směru deformace. Výsledná struktura je jemnozrnná s výraznou deformační texturou.[18]

Vysoké hodnoty tření způsobují, že je potřeba tvářecí nářadí vysoké kvality a životnosti. Také je potřeba používat kvalitní grafitová maziva. Tvářecí nástroje také musí být schopny snést značné tepelné pnutí, jelikož musí po každé tvářecí operaci být zchlazeny vodou pro nanášení nové vrstvy maziva. Jejich teplota se může rychle měnit mezi 450°C až 550°C a 150°C až 200°C. [18]

Po ultrazvukové kontrole je polotovár zarovnán a poté zahrđen. [19] To je děláno pomocí jedné ze 3 technologií. [18]

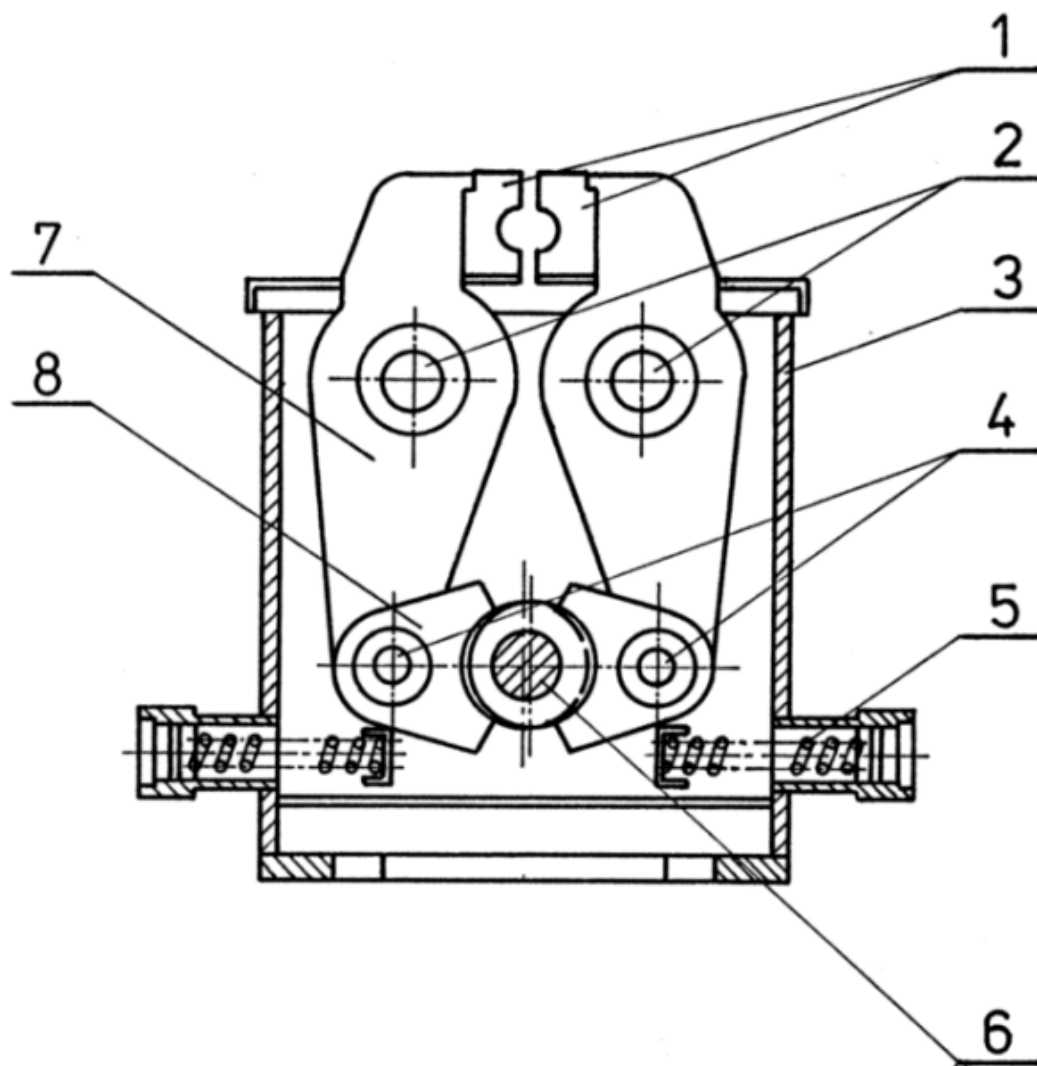
Při použití originální technologie Vítkovice Cylinders je otevřený konec lokálně ohřát indukčním ohřevem na teplotu 1250°C. Dále je dno chyceno ve vřeteníku a ten ho roztočí. Vůči rotovanému polotovaru je zasunována zápustka s rotačně volnou dutinou ve tvaru uzavřeného konce s hrdlem. Podmínkou úspěchu je, aby osy polotovaru a zápustky nebyly shodné, ale posunuté vůči sobě. To způsobí, že průměr aktivní plochy zápustky je větší, než vnější průměr polotovaru. Tímto je jak uzavřena lahev, tak vytvořeno hrdlo o dané délce a průměru.[18]

Další technologií je zahrldované Leifeld. Zde je také trubkový polotvar lokálně ohřát na teplotu 1250°C. Potom je chycen vřeteníkem stroje Leifeld a rotován. Princip stroje Leifeld je na obrázku 7. Je také spuštěn přídavný ohřev pomocí dvou plynových hořáků. Je tvářen pomocí tvářecí rolky o speciálním profilu, která opakovanými pohyby po křivkách postupně zmenšuje průměr tak, aby bylo vytvořeno správné hrdlo na připevnění ventilu.[18]



Obr.7: Funkce stroje Leifeld [20]

Poslední technologií používanou ve Vítkovice Cylinders je zahrldování Usine de Wecker. Toto je rotační kování na strojích Usine de Wecker (schéma na obrázku 8) a GFU. Polotovar je opět lokálně indukčně ohřát na 1250°C. Poté je dnem uchycen do kleští stroje a zatlačován do dvou kmitajících zápustek, přičemž je otáčen. Vnitřní plocha zápustek je shodná s tvarem budoucího zahrldení a zápustky jsou uchyceny v zařízení umožňujícím jejich kmitavý pohyb vůči sobě, kolmo na polotovar. Při této technologii je použit grafit jako suché mazivo.[18]



Obr.8: Schéma stroje Usine de Wecker [20]

3.5.2.2 Výroba lahví z trubek

Vítkovice také vyrábějí tlakové lahve z trubek. Při této technologii je rovnu tvářeno dno, a to buď kováním, nebo kovotlačením na stroji Leifeld.

1.1 Tepelné zpracování

1.1.1 Kalení

Kalení je operací tepelného zpracování a první částí zušlechťení. Kalením vznikají v austenitické matici lamely martenzitu. Jelikož martenzit má ovšem výrazně nižší hustotu než austenit, nějaký austenit zbude. Martenzit výrazně zvyšuje tvrdost a pevnost oceli, snižuje ovšem tažnost a tedy houževnatost. Kalitelnost, tedy maximální tvrdost závisí převážně na obsahu uhlíku. Větší množství uhlíku obecně vede k tvrdší martenzitické struktuře. Legující prvky nezvyšují sice tvrdost základní struktury, ovšem zpožďují difuzní transformace austenitu

na ferit, perlit nebo bainit a tím umožňují martenzitu vzniknout ve větších hloubkách, zvyšující prokalitelnost.

Kalení je prováděno ohřevem nad austenitizační teplotu a výdrží na ní do rozpuštění uhlíku v austenitu a homogenizace jeho obsahu. a následným prudkým zchlazením pod teplotu vzniku martenzitu. Martenzit vzniká smykovým mechanismem a jeho vznik není tedy zpožděn.

1.1.2 Popouštění

Popouštění je druhou částí procesu zušlechťení. Jelikož martenzit je příliš křehký pro většinu využití, je potřeba znovu zvýšit houževnatost materiálu. Tohoto je dosaženo opětovným zahříváním, tentokrát pod teplotu vzniku austenitu.

Tímto ohřevem se rozpadá určité procento martenzitu na fáze, které jsou sice měkčí, ale dávají materiálu větší houževnatost. Také zbytkový austenit má možnost se rozpadnout na ferit a perlit, což odstraní riziko, že by se mohl při dalším schlazení nebo nárazu změnit na martenzit a způsobit prasknutí materiálu.

4 Požadovaná struktura a mechanické vlastnosti

4.1 Požadované vlastnosti

Jelikož vlastnosti jsou dány mikrostrukturou, začnu vlastnostmi, z nichž je odvozeno, jaká je potřeba mikrostruktura.

4.1.1 Pevnost

Jako u jiných tlakových nádob, je zjevné, že je potřeba vysoká pevnost a mez kluzu. Je také potřeba určitá nárazová odolnost, protože je možné plnit nádrž rychle, nebo ji rychle vyprázdnit, a kdyby už s v ní objevila trhлина, nádrž by měla dále vzdorovat tlaku.

Na rozdíl od nádrží na jiné plyny, nádrž na vodík také musí vzdorovat vodíkové křehkosti a zabránit difuzi vodíku.

Pevnost by měla být vyšší než 1128 MPa, mez kluzu vyšší než 981 MPa, prodloužení do lomu vyšší než 11% a lomová práce větší než 68,7 J/cm²[21]

Pokud jde o vliv pevnostní úrovně ocelí na jejich odolnost vůči vodíkové křehkosti, je obecně uznáváno, že odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti klesá s rostoucí pevnostní úrovní.

Nejméně odolnou skupinu ocelí představují vysokopevné oceli s mezí pevnosti vyšší než 1000 MPa. Pro tuto skupinu ocelí přítomnost zvýšeného množství vodíku většinou drasticky

mění mikromechanismus porušení. Zatímco bez přítomnosti zvýšeného obsahu vodíku lze např. na lomových plochách tahových zkoušek pozorovat převážně tvárný lom, za přítomnosti vodíku se jedná o lom křehký, ať již transkrystalický štěpný nebo lom interkrystalický.

Naproti tomu oceli s nižší pevnostní úrovní (mez pevnosti < 700 MPa) jsou odolnější vůči vodíkové křehkosti a v některých případech nevede zvýšený obsah vodíku k výrazné změně mikromechanismu jejich porušení. Přesto však i u nich může dojít k degradaci mechanických vlastností vlivem vodíku, přičemž se jedná zejména o pokles plastických vlastností. V případech, že i za přítomnosti vodíku vykazuje materiál tvárný charakter porušení, je diskutovanou otázkou, která stádia porušení vodík ovlivňuje. Vodík urychluje jak nukleaci, tak růst a koalescenci dutin. [22]

Toto je problém, jelikož ocel na tlakové lahve musí mít dostatečnou pevnost aby vydržela vnitřní tlak, ale jelikož je to lahev na vodík, neměla by být náchylná k vodíkové křehkosti.

4.1.2 Únavová pevnost

U tlakové nádoby se dá očekávat, že bude opakovaně plněna a vypouštěna. Proto je vhodné, aby měla stanovenou únavovou pevnost. Únavová pevnost udává kombinaci zatížení pod mezí kluzu a počtu, kolikrát může materiál tomuto zatížení být vystaven bez porušení soudržnosti.

4.1.3 Tranzitní teplota

Jelikož tlakové nádoby jsou používány v různých teplotních oblastech, je potřeba stanovit, jakou tranzitní teplotu má ocel na nádobu použítá. Pro nádobu používanou výhradně uvnitř nebo v tropickém pásmu stačí, vyšší tranzitní teplota než pro tlakové nádoby používané v prostředí, kde se dají očekávat teploty -10°C .

4.1.4 Chemické složení

Z hlediska chemického složení konstrukčních ocelí a jejich odolnosti vůči vodíkové křehkosti lze poměrně snadno vydělit prvky škodlivé, které odolnost ocelí vůči degradačnímu působení vodíku snižují. Mezi ně jednoznačně patří na jednom z prvních míst síra a fosfor. V případě obou prvků se záporně projevují jejich vysoká schopnost segregace na hranicích zrn. V případě síry hraje negativní roli i ten podíl, který je vázán v nekovových vměstcích, především pak v sulfidech manganu. U fosforu je třeba vzít v úvahu i jeho schopnost významně zpevnit tuhý roztok železa α a skutečnost, že podle některých autorů výrazně usnadňuje pronikání vodíku do oceli tím, že brzdí jeho

rekombinaci. Obsahy obou těchto prvků musí tedy být udrženy pro zajištění odolnosti vůči vodíkové křehkosti na nízké úrovni. Konkrétní hodnoty však budou silně záviset mj. na oblasti použití materiálu (zdroji vodíku), a nelze je tedy paušálně uvést. [22]

4.2 Požadovaná struktura

Z hlediska odolnosti vůči vodíku je vhodné, aby měla ocel austenitickou strukturu, protože na je náchylná k vodíkové křehkosti pouze za tepla.

Jelikož i s materiálem relativně odolným proti vodíkové křehkosti bude vodík do tohoto materiálu difundovat, měl by materiál obsahovat vodíkové pasti pro zpomalení unikání vodíku skrz stěny tlakové lahve.

Z hlediska hodnoty interakční energie mezi vodíkem a pastí se pasti velice často, pro danou teplotu, dělí na reverzibilní (vratné) a ireverzibilní (nevratné). Reverzibilní pasti jsou takové, které vodík může opustit, tzn. přeskočit zpět do intersticiální polohy v mřížce bez dodání většího množství energie. Ireverzibilní pasti jsou takové, u nichž k přeskoku vodíku z pasti do intersticiální polohy nemůže za dané teploty dojít. [22]

V tab. 3 jsou uvedeny hodnoty interakčních energií vodík [22]

Tab. 3: Hodnoty interakční energie vodík - past pro vybrané druhy pastí [22]

Druh pasti	Interakční energie vodík – past E_B , (J/mol)
H – Perfektní mřížka	0
H - C	3300
H - H	4200
H - N	≥ 12500
H – dislokace, elast	20200
H - Ti	26100
H – $\frac{1}{2}$ H ₂ , pára nebo v dutině	28600
H - jádro šroubové dislokace	20000 až 30000
H – jádro smíšené dislokace	58600
H - Hranice zrna	~ 58600
H - Rozhraní AlN	65000
H – volný povrch	70700
H – rozhraní Fe ₃ C	> 84000
H – Rozhraní TiC	94600

Z hlediska odolnosti vůči mechanickým vlivům je vhodné, aby lahve byly kalené a popuštěné. Kalení zvyšuje jejich mez kluzu a tvrdost, na úkor houževnatosti, zatímco popouštěním se navrátí nějaká houževnatost, na úkor tvrdosti.

Kalená a popuštěná ocel je také mnohem méně náchylná ke křehkosti za nízkých teplot, takže je použitelná i v prostředí, kde se mohou takové teploty vyskytnout.

5 Stanovení struktury a vlastností výkovků tlakových nádob po dokování a tepelném zpracování

Z údajů požadavků na strukturu a vlastnosti tlakových lahví je potřeba stanovit, jakou strukturu vlastnosti má tedy ocel mít.

5.1 Vlastnosti

5.1.1 Mez kluzu

Z hlediska vlastností, ocel musí mít určitou mez kluzu. Ta musí být větší, než maximální napětí způsobené tlakem uvnitř nádoby.

Pro tlustostěnné nádoby je napětí ve směru osy vypsáno v rovnici (5), a po obvodu v rovnici (6).[23]

$$\sigma_a = \frac{(p_i * r_i^2 - p_o * r_o^2)}{(r_o^2 - r_i^2)} \quad (5)[23]$$

$$\sigma_c = \left[\frac{(p_i * r_i^2 - p_o * r_o^2)}{(r_o^2 - r_i^2)} \right] - \left[\frac{r_i^2 * r_o^2 * (p_o - p_i)}{r^2 * (r_o^2 - r_i^2)} \right] \quad (6)[23]$$

Kde

σ_a = Napětí ve směru osy (MPa)

σ_c = Napětí po obvodu (MPa)

p_i = vnitřní tlak (MPa)

p_o = vnější tlak (Mpa)

r_i = vnitřní poloměr (mm)

r_o = vnější poloměr (mm)

r = poloměr do bodu, pro který je napětí určováno. Největší napětí je na vnitřní stěně.

Celkové napětí je vektorový součet napětí po obvodu a napětí v ose.

Pro tenkostěnné lahve je napětí v ose podle rovnice 7 a napětí po obvodu v rovnici 8.

$$\sigma_a = \frac{pd}{4t} \quad (7)$$

[23]

$$\sigma_c = \frac{pd}{2t} \quad (8)$$

[23]

t = tloušťka stěny (mm)

p = přetlak v lahvi (MPa)

d = vnitřní průměr (mm)

z toho vyplývá, že celkové napětí je [23]

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{p^2 d^2}{16t^2} + \frac{p^2 d^2}{4t^2}} = \sqrt{\frac{5p^2 d^2}{16t^2}} = \sqrt{\frac{5}{16}} * \frac{pd}{t} \quad (9)$$

5.1.2 Nárazová práce

Při plnění a vypouštění tlakové nádoby může dojít k náhlým změnám tlaku, které by mohly lahev poškodit. Kromě toho, přenosné nádoby a nádoby používané ve vozidlech mohou být vystaveny neočekávanému úderu. Proto je potřeba, stanovit minimální nárazovou práci pro dané podmínky, ve kterých má být lahev používána.

1.1.3 Tažnost

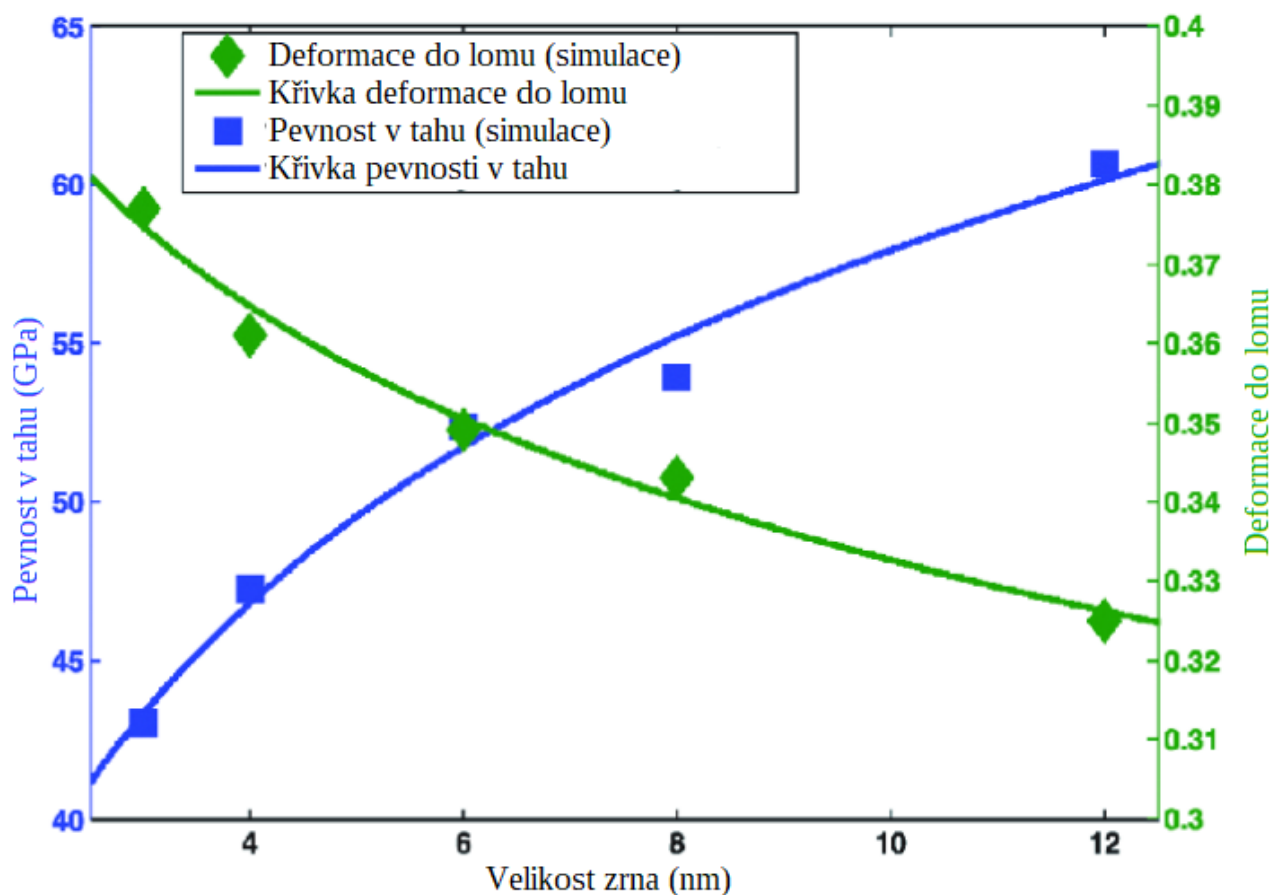
Pokud už je tlaková lahev deformována, neměla by okamžitě prasknout. Proto je nutné, aby měla při používání minimální tažnost.

5.2 Struktura

Mikrostruktura oceli je dána třemi aspekty. Chemickým složením oceli, postupem tváření, a tepelným zpracováním. Jelikož dává oceli její vlastnosti. Je potřeba ji vhodně stanovit.

5.2.1 Velikost zrna

Velikost zrna hraje velkou roli pro mechanické vlastnosti oceli. Obecně větší zrna znamenají větší pevnost, ovšem nižší tažnost, tím, že umožňují křehký lom po hranicích zrn. Celkově je snížena houževnatost. Dosažení správné velikosti zrn je proto pro tlakové lahve důležité, aby nebylo vysoké riziko jejich prasknutí.



Obr.6: Vliv velikosti zrna na pevnost a tažnost [24]

5.2.2 Strukturní fáze

V každé oceli se vyskytují různé mikrostrukturní fáze. Jelikož tyto fáze mají taktéž vliv na mechanické vlastnosti, je potřeba také určit, jaké fáze a v jakém poměru by se měly ve finálním výrobku vyskytovat.

Jelikož jde o ocelové tlakové lahve, možnosti jsou ferit, austenit, perlit, bainit a martenzit.

Pro dosažení dostatečné pevnosti a únavové pevnosti je vhodné, aby výrobek obsahoval alespoň nějaké množství základních fází.

Pro dosažení dostatečné pevnosti by ovšem neměl být primárně z martenzitu, jelikož ten je křehký.

Celkově by tedy výkovek měl být kalený do bainitu, nebo kalený do martenzitu a následně popuštěný (zušlechtěný).

6 Zkoušení vlastností tlakových nádob

Vlastnosti a strukturu tlakových lahví je samozřejmě potřeba nejen stanovit, ale také zjišťovat.

Zkoušky se dělí na nedestruktivní (alespoň v případě splnění požadavků), které mohou být provedeny na všech lahvích, a destruktivní, které jsou provedeny pouze na namátkově vybraných lahvích.

6.1 Příprava na zkoušky

Pro zkoušky v přítomnosti vodíku je potřeba, aby byl přítomen vodík. To lze provést buď tím, že je zkouška prováděna ve vodíkové atmosféře, nebo tím, že je vzorek nabitý vodíkem.

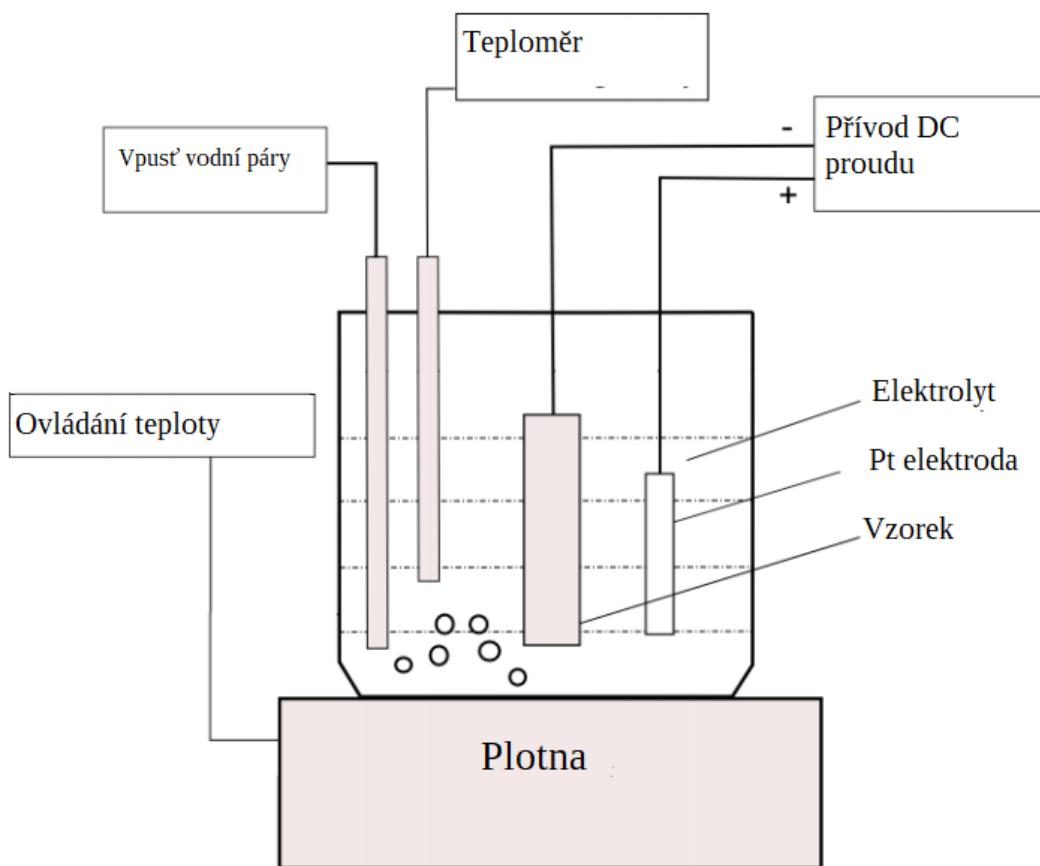
Vzorek lze nabít v autoklávě, ve které se konstantní vysoký tlak ve vzorku způsobí difuzi vodíku do vzorku. Toto je podporováno zvýšenou teplotou, která zkrátí dobu potřebnou pro nabití vzorku. Nabíjení pomocí autoklávy musí být prováděno v kontrolovaných podmínkách, protože hrozí nebezpečí výbuchu.[25]

Další možnost nabití vzorku vodíkem je pomocí katodového nabíjení.

Katodové nabíjení vodíkem je metoda založená na elektrochemickém článku, při které je vzorek katodou a anoda je většinou kousek platiny. Sestava pro elektrochemické nabíjení je na obrázku 7. Když je na elektrodách elektrický potenciál, elektrolyt se rozkládá a jsou produkovány vodíkové ionty (protony). Ten potenciál způsobuje proudění nosičů náboje, jak v elektrolytu tak v elektrodách. Toto proudění způsobuje velkou koncentraci vodíkových iontů na povrchu vzorku. Zároveň ten potenciál funguje jako pohon difuze vodíkových iontů. [25]

Měnění nabíjecích parametrů, jako je teplota, elektrický proud a čas může ovlivnit výsledek, ale toto je omezeno nasycením povrchu atomy vodíku. Největší proměnnou je ovšem elektrolyt. Ten může být zředěný roztok, třeba H_2SO_4 v H_2O nebo methanolový roztok s H_2SO_4 a NaOH , většinou s přidáním inhibitoru rekombinace vodíku (NaHSO_4 , AsO_3) a katalyzátoru adsorbce vodíku (H_2SeO_3). Nabíjení ve vodném nebo methanolovém roztoku musí být

prováděno pod teplotou varu daného rozpouštědla. Neředěné elektrolyty jsou třeba roztavené soli, které mají většinou 1:1 molární poměr NaOH a KHSO₄, nebo NaOH a KOH ve stejném poměru. Elektrolyty z roztavených solí vyžadují minimální teplotu kolem 200°C až 250°C pro sulfátové soli a kolem 300°C až 350°C pro hydroxidové soli. Sulfátové soli by měly být drženy pod teplotou 350°C, na které se rozkládají.



Obr 7: Schéma elektrochemického nabíjení vodíkem [25]

6.2 Tlaková zkouška

Je nutné zjistit, jestli je tlaková lahev skutečně dostatečná pro stanovený tlak. Jelikož nedostatečná lahev je velmi nebezpečná tato zkouška je destruktivní pouze, pokud lahev nesplňuje požadavky.

Tlaková zkouška prověřuje účinnost láhve odolávat vůči tlaku. Každá láhev se testuje hydraulickým tlakem, který musí být minimálně stejný, nebo větší než je tlak provozní. Tlak používaný pro zkoušení láhve bývá většinou 1,5násobný než je pracovní přetlak. Nejčastěji používaná kapalina pro tlakovou zkoušku je voda, která může být nahrazena jakoukoliv nehořlavou kapalinou. [13]

Existuje také pneumatická tlaková zkouška. Tato zkouška je nebezpečnější, protože je při ní možnost uvolnění většího množství energie. Proto je použita pouze, pokud je splněna jedna z těchto podmínek: [26]

Tlakový systém neumožňuje naplnění vodou. (nebo jiným inertním tlakovým médiem)

V tlakovém systému nesmí zůstat žádné stopy kapalného tlakového média.

6.3 Zkouška únavové životnosti

Únavová životnost materiálu je zjišťována testováním mnoha identických vzorků do lomu. Vzorky jsou velmi hladké válcové tyče, tak shodné, jak je výrobně možné. Testovací tyč je otáčena se zátěží, takže vlákna na povrchu jsou natažená, a pak se při stlačení tyč otáčí zpět, takže se napětí úplně zvrátí. [27]

Nejdříve jsou tyče testovány při vysokém mechanickém napětí, takže lom nastane relativně brzy. Pozdější tyče jsou testovány při nižším a nižším napětí, dokud počet cyklů nedosáhne 10 000 000. Většinou se počítá, že ocel na tlakové nádoby má na napětí, při kterém dosáhne 10 miliónů cyklů, neomezenou životnost. Mělo by se vzít v úvahu, že v údajích je výrazný rozptyl, který se zvyšuje se zvyšujícím se počtem cyklů do lomu. Z výsledků testu je vytvořena křivka napětí a počtu cyklů. Je obvyklé vydělit napětí 2 nebo vydělit počet cyklů dvaceti, což z toho je konzervativnější, při tvorbě křivky napětí a cyklů pro účely návrhů. Snižování je ne přehlušení následků rozptýlu, vlivů prostředí a vlivů velikosti. [27]

6.4 Zkouška tvrdosti

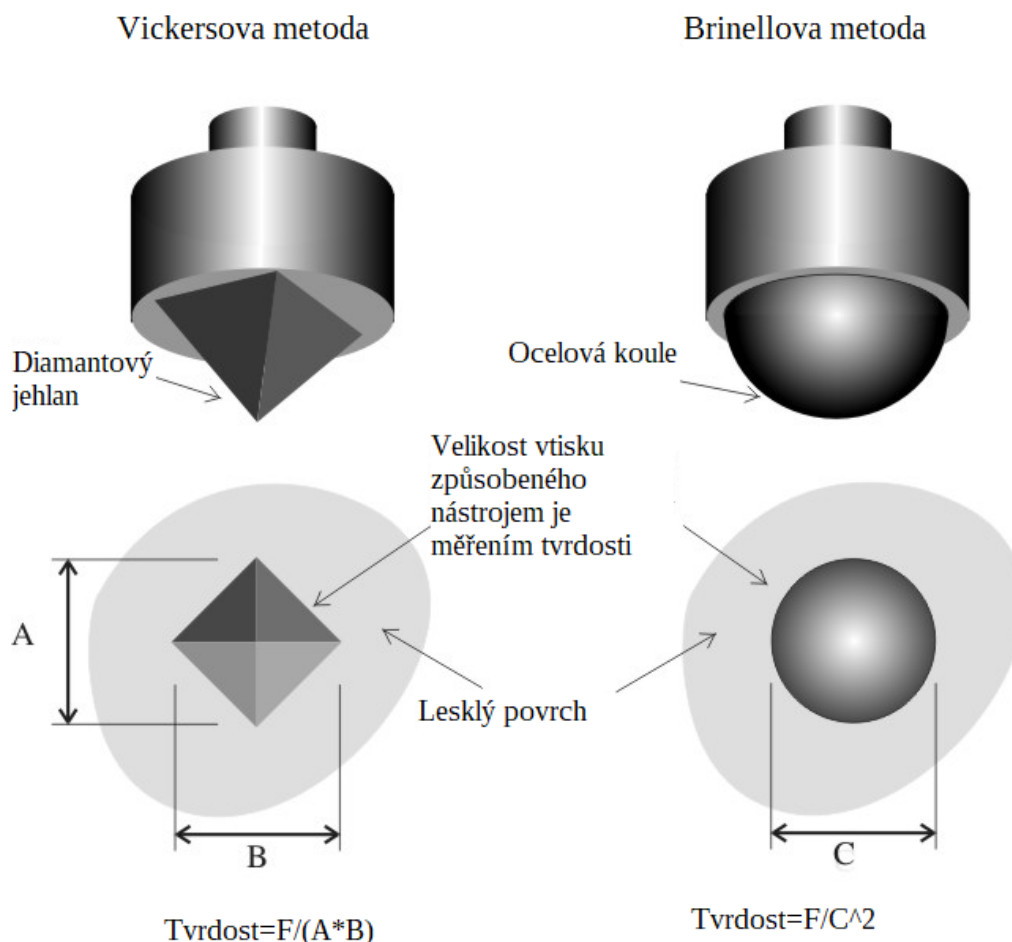
Zkouškami tvrdosti zjišťujeme odolnost láhve proti vniknutí cizího tělesa. Kontrola tvrdosti musí být provedena na všech lahvích a to v průběhu výroby, nebo po fázi tepelného zpracování. V praxi se používají dvě nejčastější metody měření. Tyto metody jsou popsány v následujících kapitolách. [13]

6.4.1 Brinellova tvrdost

Pro účely testování tlakových lahví se nejčastěji používá zkouška tvrdosti podle Brinella. Jedná se o nedestruktivní statickou zkoušku tvrdosti materiálu a řídí se podle normy ČSN EN ISO 6506-1. Do testovaného materiálu se určitou silou zasune těleso kulového tvaru a zjistí se průměr vtisku. Síla vtisku a průměr kulového tělesa se liší podle testovaného materiálu. [13]

1.1.4 Vickersova tvrdost

Oproti Brinellově zkoušce se používá těleso o tvaru čtyřbokého jehlanu. Protilehlé stěny jehlanu svírají úhel 136° . Po vtisknutí jehlanu do materiálu se změří délka úhlopříček jehlanu, tyto úhlopříčky poté udávají míru tvrdosti materiálu. Řídí se podle normy ČSN EN ISO 6507-1 [13]



Obr. 8 Porovnání brinellovy a Vickersovy tvrdosti [28]

6.5 Zkouška tahem

Zkouška tahem je destruktivní, proto je prováděna pouze na výběru a ne na všech lahvích.

Z namátkově vybrané láhve je odebrán materiál, z kterého se vyrobí zkušební vzorky. Vzorek je nasazen na trhací stroj a podroben tahové deformaci do doby než nastane přetržení. [13]

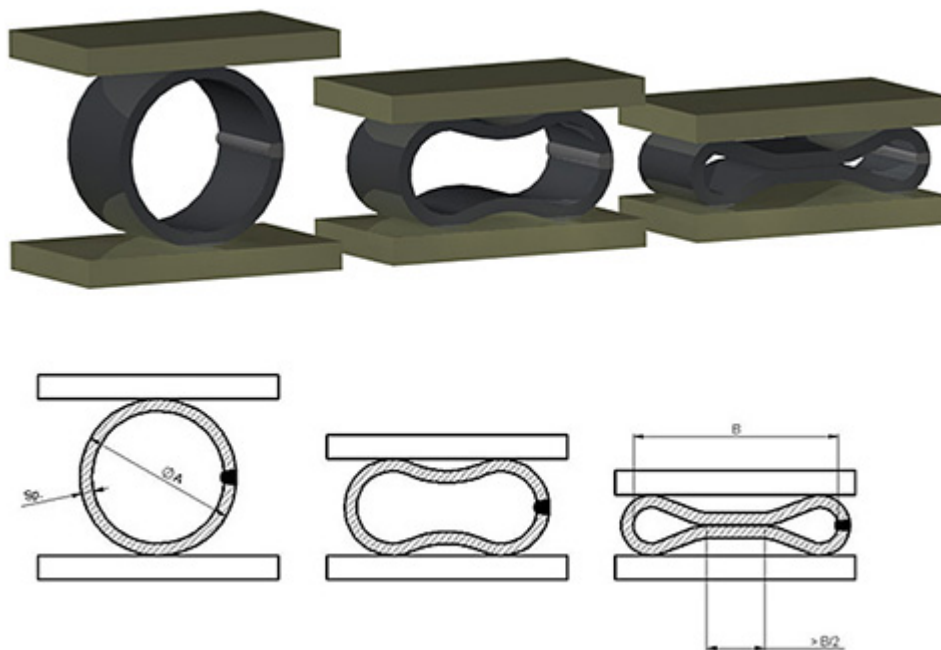
Tahovou zkouškou jsou zjišťovány mechanické vlastnosti jako mez kluzu, pevnost, deformace od lomu a tažnost.

Jelikož mechanické vlastnosti v tahu jsou většinou horší než mechanické vlastnosti při jiném typu zatížení, stačí dokázat dostatečné vlastnosti v tahu.

6.6 Zkouška zploštěním

Zkouška zploštěním je zkouška zpravidla prováděná na dutých tělesech. Kroužky z tohoto tělesa jsou zploštěny mezi dvěma deskami. Závažnost zploštění je měřena jako vzdálenost mezi deskami při určitém zatížení. Závažnost nesmí být větší, než je požadováno. Zkouška zploštěním je používána pro zjištění, jestli při zploštění duté těleso praskne, nebo nepraskne, a tedy, jestli má duté těleso dostatečnou tažnost a pevnost při tlakovém namáhání. [29]

Po zploštění vyříznutého kroužku je provedena vizuální inspekce pro zjištění poškození povrchu vzorku. Pokud je odhaleno poškození typu prasklin nebo výrazného zdrsnění povrchu, vzorek neuspěl. Pokud není žádné viditelné poškození, vzorek uspěl. Proces zkoušky zploštěním je vyobrazen na obrázku 8.[29]



Obr.8: Postup zkoušky zploštěním

6.7 Zkouška vrubové houževnatosti.

Z odebrané tepelně zpracované oceli je nařezána normalizovaná zkušební tyč s vrubem uprostřed a ta je umístěna do stojanu kyvadlového kladiva neboli Charpyho kladiva. Do

protější strany vrubu tyče narazí kladivo a vzorek přeseke. Zkouška hodnotí závislost nárazové práce na teplotě a strukturu lomu.[13]

Lom může být křehký po hranicích zrn, křehký skrz zrna nebo plastický. Jsou také možné kombinace těchto typů lomu.

6.8 Vodíkem indukované praskání podle normy NACE TM0284

Princip zkoušky spočívá v hodnocení výskytů metalografických trhlin ve výbrusech ze standardizovaných vzorků, které byly uchovány po jistou dobu (96 hodin) v kyselém prostředí zkušební atmosféry sulfanu. V normě se rozlišují dva typy roztoků, první roztok A se skládá z chloridu sodného (5 hm.%), kyseliny octové (0,5hm.%), sulfanu a destilované vody. pH roztoku na začátku je 2,7. Druhým zkušebním roztokem B je kombinace sulfanu se syntetickou mořskou vodou, která má standardně pH v rozmezí 8,1 – 8,3. Zkouška je provedena v jakýchkoli vzduchotěsných spojených nádobách, které jsou dostatečně velké k uchování vzorku pro zkoušku. Teplota zkušebního roztoku se pohybuje v rozmezí teplot 22 – 28 °C. po ukončení zkoušky se opět měří pH roztoků, které pro první roztok A nesmí překročit 4,0 a pro druhý roztok B nesmí překročit 4,8 – 5,4. Zkušební vzorky jsou standardizované o délce 100 ± 1 mm (délka v příčně podélném odběru, šířce 20 ± 1 mm a tloušťce 30mm), kde tloušťka 30mm je maximální rozměr tloušťky vzorku. [30]

Z toho jsou stanoveny parametry:

$$\begin{aligned} CLR(\text{Podíl délky trhlin}) &= \frac{\sum a}{W} * 100 \% \\ CTR(\text{Podíl tloušťky trhlin}) &= \frac{\sum b}{T} * 100 \% \\ CSR(\text{Podíl citlivosti trhlin}) &= \frac{\sum (a * b)}{W * T} * 100 \% \end{aligned} \tag{10}$$

Přičemž a je délky trhliny, b je tloušťka trhliny, W je šířka vzorku a T je tloušťka vzorku. Všechny tyto hodnoty jsou ve stejných délkových jednotkách.

6.9 Zkouška metodou disku

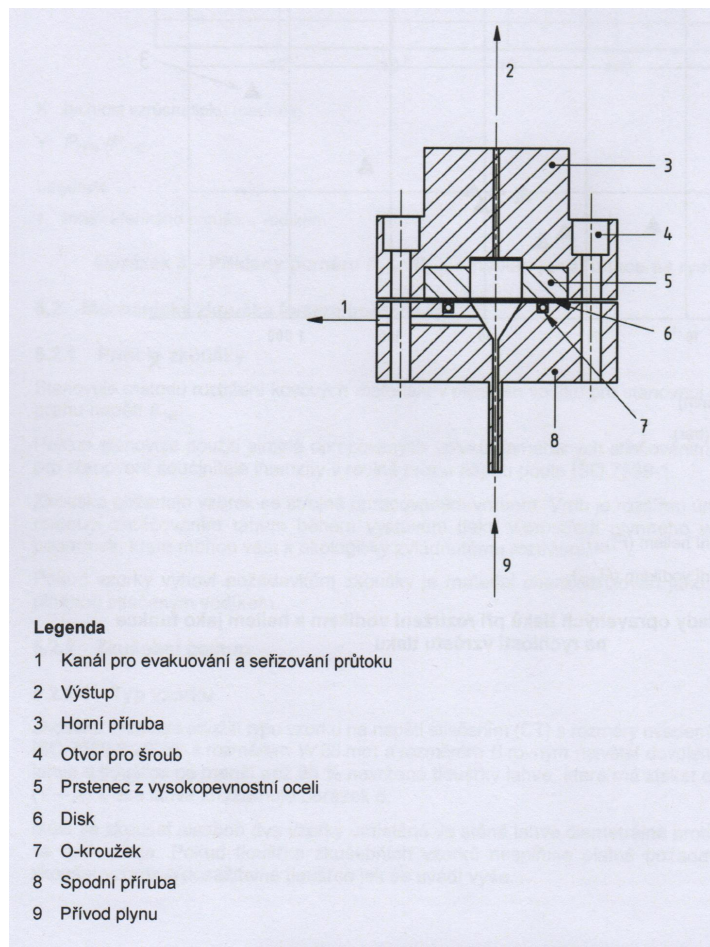
Princip zkoušky spočívá v tom, že upevněný zkušební vzorek ve tvaru disku o průměru 58 mm a tloušťce 0,75 mm se podrobí vzrůstajícímu tlaku plynu při konstantní rychlosti do roztržení nebo prasknutí. Následek křehkého porušení v důsledku degračního působení vodíku je dokazován porovnáním tlaků při roztržení vodíkem P_{H_2} s tlaky při roztržení P_{He} , kdy se hélium volí jako referenční plyn. Účelem zkoušky je stanovení poměru P_{H_2}/P_{He} . [22]

Zkoušku je možné provést s jakýmkoliv plynem, který způsobuje zkřehnutí, degradační poměr udávající součinitel křehkého porušení z uvažovaného plynu se pak stanoví obdobně. [22]

Vzorek disku musí být rovný a vybroušený tak, aby hodnota drsnosti Ra byla nižší než $1\text{ }\mu\text{m}$.

Vzorky se odmastí a proměří se jejich tloušťka. [22]

Takto připravený vzorek se pak umístí do vlastní zkušební cely, viz obr. 9. [22]



Obr.9: Zkušební cela pro zkoušení disků [22]

Zkušební komora (viz obr. 1) je sestavena ze dvou dílů - ocelových přírub se založeným diskem - vzorkem. Objem přibližně 5 cm^3 je osazen diskem, nad nímž je nasazen prstenec s vysokopevné oceli mezi pevnosti vyšší než 110 MPa. Vnitřní průměr je 25,4 mm a zakřivení prstence na nasazeném průměru je 0,5 mm. [22]

Při protržení disku uniká plyn skrz horní přírubu nebo jejím kanálkem a odchází do atmosféry. Zařízení umožňuje vyvakuování montážního celku a tím kontrolu čistoty vstupujícího plynu a

obsah kyslíku nebo vodních par. Zařízení také umožňuje regulaci průtoku plynu a rychlosti.
[22]

Před vlastní zkouškou je nutné z prostoru odsát vzduch a vytvořit vakuum k vyloučení jakýchkoliv stop vzduchu nebo vodních par. Po napuštění cely vodíkem je udržována konstantní rychlost vzestupu tlaku, tlaky při roztržení musí být zaznamenány tlakoměrem s dostatečnou přesností. [22]

Všeobecně se považuje pro dokonalé ohodnocení materiálu za dostatečný počet šest zkoušek heliem a devět zkoušek vodíkem (tj. celkově 15 zkoušek).[22]

Výsledky zkoušek se musí interpretovat jako podklad ve smyslu, že index křehkého porušení materiálu je maximální hodnotou z výše uvedeného poměru a materiál se považuje za vhodný na lahve, pokud je index menší nebo roven 2.[22]

Základní nevýhodou tohoto způsobu zkoušení, který je preferován zejména francouzskými výrobci tlakových lahví je skutečnost, že z této zkoušky lze dostat pouze komparativní informaci o relativním vlivu vodíku, touto metodou nelze kvantifikovat odolnost vůči vodíku, resp. míru zkrěhnutí z pohledu parametru popisujícího napěťově deformační pole v okolí ostrého defektu.[22]

Další nevýhodou je skutečnost, že vzorky mají tloušťku, které neodpovídá skutečnému rozměru tloušťky stěny lahve a že převod získaných dat na tloušťce disku 0,75 mm na reálné rozměry lze jen těžko realizovat.[22]

Průrazové disky jsou také používány jako nouzové výpustě některých tlakových nádob. Průrazový disk je nezavíratelný tlakový ventil, který je aktivován rozdílem tlaku na disku. Skládá se ze dvou hlavních částí: a držáku, který udává hranu a drží disk na místě, a samotného průrazového disku.[31]

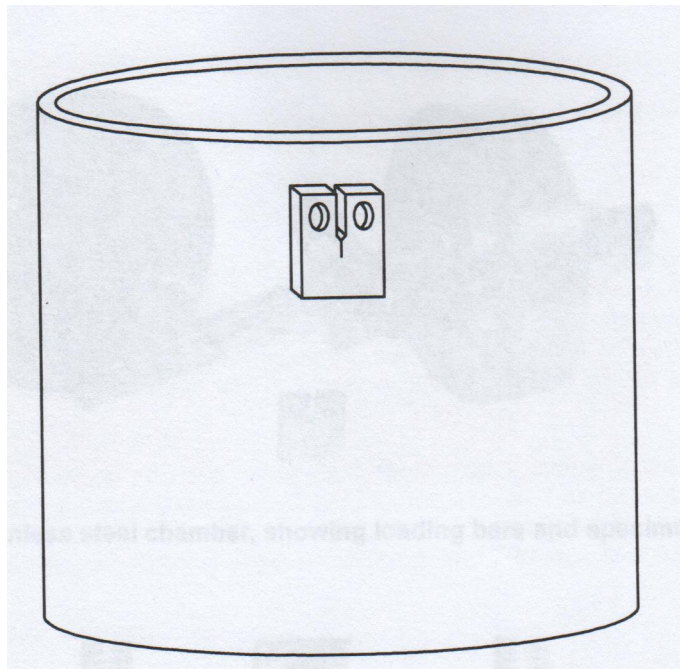
Průrazové disky jsou vyměňovány po aktivaci nebo periodicky jako součást preventivní údržby nebo inspekce.[31]

6.10 Zkouška podle principů lomové mechaniky

Dalším druhem zkoušení je provedení testů založených na principech lomové mechaniky. Pro zkoušky se používají standardní zkušební tělesa jako pro zkoušky lomové houževnatosti, do těchto těles se vytvoří únavovým zatěžováním ostrý defekt – trhlina.

Takto připravená zkušební tělesa s předcyklovanou únavovou trhlinou jsou pak v prostředí plynného tlakového vodíku zatěžována excentrickým tahem, cílem zkoušky je stanovit prahovou hodnotu faktoru intenzity napětí, tj. takovou hodnotu součinitele intenzity napětí, při níž nedojde za spolupůsobení tlakového vodíku k porušení zkušebního tělesa.

Zkušební tělesa jsou umístěna v láhvi dle obr. 10. Pro vlastní zkoušky je nutné mít k dispozici zkušební zařízení - autokláv pro provádění vodíkových zkoušek, pro odstranění stop vzduchu se celá zkušební soustava před napouštěním vodíkem vyvakuuje, pro zkoušení se používá tlakový vodík o vysoké čistotě. [22]



Obr.10: Pozice zkušebních těles v tělese lahve [22]

Pro měření pohybu trhliny ve zkušebním tělese, které je uzavřeno v autoklávě a vystaveno vysokému tlaku plynného vodíku je použito potenciálových metod měření (ACPD/DCPD). [22]

Samotná zkouška se provádí následujícím postupem:

Vzorek je opatřen elektrodami pro detekci šíření trhliny potenciálovou měřicí metodou a uchycen do čelistí stroje. Poté je autokláv je uzavřen s utahovacím momentem 40Nm. Dále je napouštěcí větev autoklávu je naplněna dusíkem. Potom je autokláv vyvakuován na tlak nižší, než 130 Pa. Autokláv je potom naplněn vodíkem a tahová síla vodíku na vzorek je kompenzována posuvem pístnice zkušebního stroje. Dále je spuštěno zařízení na detekci růstu trhliny. Potom je vzorek zatížen na hodnotu faktoru intenzity napětí na čele trhliny $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. Pokud už byly experimenty tohoto typu provedeny, je možno začít místo toho 0,5 již známých prahových hodnot faktoru intenzity napětí. Vzorek je pak ponechán na daném zatížení alespoň 20 minut a hodnoty potenciálu jsou zaznamenávány.

Jestliže nedošlo ke změně potenciálu, což by znamenalo změnu délky trhliny, zatížení je plynule zvýšeno o $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, což musí zabrat minimálně 1 minutu. Postupuje se se

zvyšováním zátěže do té doby, než je potenciálovou měřicí metodou detekován růst trhliny. Ten bude zjištěn růstem měřicího nebo referenčního potenciálu.

Po zjištění růstu trhliny je vzorek odlehčen, z autoklávu je vypuštěn vodík a je proplýchnut dusíkem. Poté je z něj vyjmut vzorek. Přírůstek trhliny je následně ověřen na mikroskopu po to m, co je vzorek je zabarven a dolomen nebo rozcyklován a výsledná hodnota faktoru intenzity napětí, při které k růstu došlo je zaznamenána jako K_{IH} v $\text{Mpa} \cdot \text{m}^{0.5}$.

Faktor intenzity napětí je vypočítán vztahem:

$$K_{IH} = \frac{YP}{BW^{0.5}} \quad (11)$$

kde $Y [-]$ je komplikační funkce závislá na poměru délky trhliny na šířku vzorku

$P [\text{N}]$ je síla na vzorek při poslední hladině před začátkem šíření trhliny

$B [\text{mm}]$ je tloušťka vzorku

$W [\text{mm}]$ je šířka vzorku

Další variantou této zkoušky je použití pro stanovení kinetiky růstu únavové trhliny v prostředí vodíku a to tak, že zkušební těleso opatřené únavovou trhlinou je cyklicky zatěžováno v rozsahu takových sil, které odpovídají například napětí při naplňování a vyprazdňování tlakových lahví po dobu jejich životnosti. V tomto případě je možné takto změřit jak prahovou hodnotu rozkmitu faktoru intenzity napětí tak také standardní závislosti kinetiky růstu v sekundárním stádiu popsanou Paris-Erdoganovým vztahem.[22]

Velkou výhodou této metody je reálná kvantifikace působení vodíku na napěťově deformační charakteristiky lomové mechaniky (prahová hodnota faktoru intenzity napětí, kinetika růstu popsaná Paris-Erdoganovým vztahem, hodnota lomové houževnatosti v prostředí tlakového vodíku, kritické rozevření trhliny a celá řada dalších). Účinek vodíku je reálně kvantifikován poklesem parametrů lomové mechaniky, které jsou pro dané konstrukční materiály známe, resp. se dají jednoduše změřit. Výhodou je i skutečnost, že zkušební těleso respektuje tloušťku reálného výrobku, takže například údaje z měření kinetiky růstu trhliny přes tloušťku stěny lahve dávají reálný obraz o vlivu tlakového vodíku na životnost provozované lahve.[22]

6.11 Zkušební metoda pro určení odolnosti ocelových lahví vůči praskání způsobenému vodíkem

Tato metoda je založena podobně jako v předchozím případě na principech zkoušek lomové mechaniky. Na rozdíl od předchozího způsobu zkoušení se však zatěžování provede na konstantní úroveň zatížení K_{IAPP} , která odpovídá definované hodnotě $60 \cdot R_m / 950$, při čemž R_m

je mez pevnosti v tahu jako průměr mezi pevnosti v tahu alespoň tří zkušebních těles odebraných v podélném směru.[29]. Na tomto zatížení je vzorek ponechán specifikovanou dobu, po této době se vzorek vyjme a provede se fraktografická analýza zda trhlina v důsledku pobytu ve vodíkovém prostředí porostla či nikoliv.[22]

Pokud vzorek vykazuje stabilní růst menší či roven specifikovanému, pak je materiál charakterizován jako odolný vůči vodíkovému zkrěhnutí a vhodný pro plynové lahve s ohledem na požadavky na odolnost vůči vodíkem indukovaného porušování (HAC).[22]

Tyto zkoušky jsou na rozdíl od předchozí metody dlouhodobé a jedna expozice trvá nejméně 1000 hodin při laboratorní teplotě. Po expozici následuje zabarvení únavové trhliny oxidací při přibližně 300 °C a následné rozlomení tělesa v tekutém dusíku. Pokud vzorek vykazuje menší hodnotu stabilního růstu než je hodnota 0,25 mm, vzorek při zkoušce vyhověl.[22]

6.12 Únavový test JIS-CNCM439

Arnaud Macadre a spol. provedli zkoušky toho, jak je ocel JIS-CNCM439 (složení v tabulce 4) ovlivněna vodíkem.

Tabulka 4: Složení oceli JIS-CNCM439 [32]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Minimum	0,36	0,15	0,60			1,60	0,60	0,15
Maximum	0,43	0,35	0,90	0,03	0,03	2,00	1,00	0,30

Nejdříve tlakovou láhev o délce 3630mm, vnějším průměru 318,5mm a tloušťce stěny 57,5mm z této oceli zušlechtili podle tabulky 5.[32]

Tabulka 5: Parametry zušlechtění

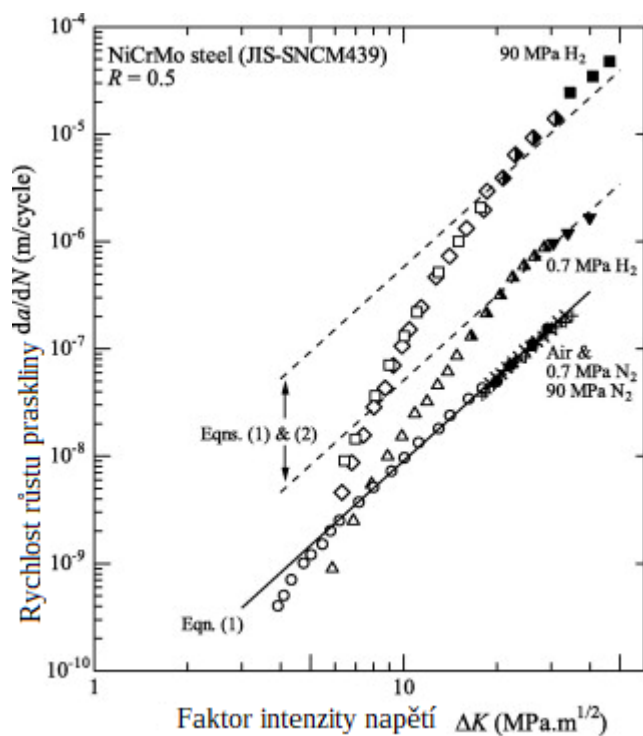
	Kalení	Popouštění
Tvrdost		3,3 až 3,5 Brinell
Pec	Sudová pec	Sudová pec
Teplota	860°C	620°C
Chlazení	Vodní ostřík	Vzduch

Ocel měla tvrdost 292 Vickersů.

Ocel předcyklovali na vzduchu a poté v plynu (vodíku nebo dusíku)

Samotné testy byly na vzduchu, v dusíku a ve vodíku, za frekvenci 20, 5, 1 a 0,1 Hz. Vodík měl tlaky 90,40 až 45, 10 a 0,7MPa, dusík 90 a 0,7MPa. Poměr napětí byl 0,5.

Výsledky jsou v obrázku 11.



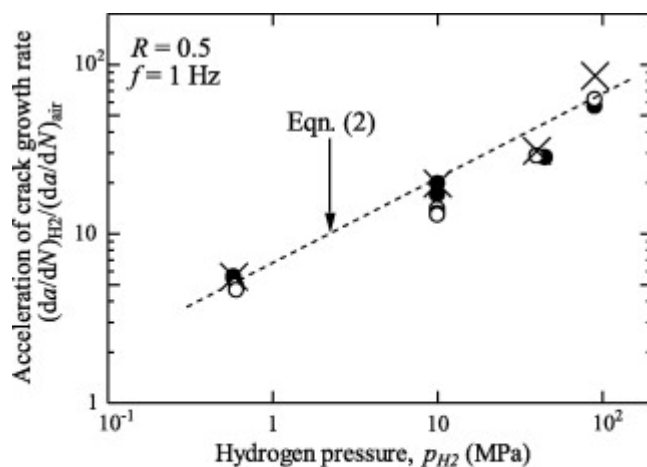
Obr.11: Graf závislosti rychlosti růstu praskliny na faktoru napětí.

Zjistili tedy, že když se dosadí do Paridovy rovnice (10),

$$da/dN = C \Delta K^m \quad (12)$$

tak pro poměr napětí 0,5 je ve vzduchu $C=2,17 \cdot 10^{-11}$ a $m=2,62$.

Ve vodíku se logaritmus urychlení růstu praskliny lineárně zvyšuje s logaritmem tlaku vodíku, jak je vidět z obrázku 12.



Symbol	Specimen
●	Circumferential (SCI, SCO)
○	Longitudinal (SLI, SLO)
×	Maximum acceleration of FCG (Fig. 12)

Obr.12 Závislost urychlení růstu praskliny na tlaku vodíku.

6.13 Vliv rychlosti deformace a teploty na mechanické vlastnosti oceli SA508 Cl.3 pro tlakové nádoby nabité vodíkem.[33]

Wu a Kim zkoumali vliv teploty a rychlosti deformace na vlastnosti oceli SA508 Cl.3, jejíž složení je v tabulce 6.

Tabulka 6: Množství prvků v oceli SA508Cl.3

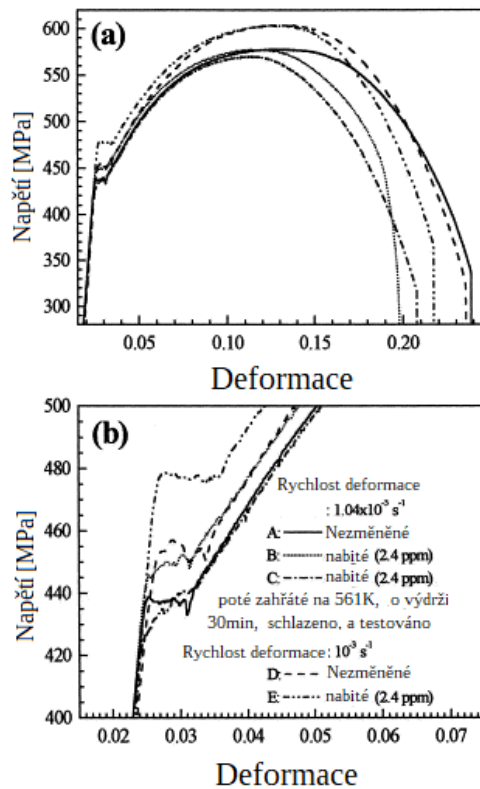
Prvek	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	V	Fe
Množství[%]	0,21	0,25	1,24	0,002	0,007	0,88	0,21	0,47	0,008	0,03	0,004	Zbytek

Tato ocel byla austenitizována na teplotě 880°C po 7 hodin a kalena ve vodě. Potom byla temperována při teplotě 655°C po 9 hodin a nechána chladnout na vzduchu. Byly použity standartní válcovité vzorky na zkoušku tahem o délce 24mm a průměru 4mm. Nabíjení vodíkem bylo provedeno metodou katodického nabíjení. Elektrolyt byl 1N H₂SO₄, do kterého byl přidán 0,25g/l As₂O₃ pro zabránění rekombinace vodíku během elektrolýzy. Anoda byla platinová a vzorek byl katoda, při čemž hustota proudu byla 100A/m² a doba nabíjení 30 minut. Některé vzorky byly nabity pouze s hustotou proudu 10A/m² pro účely srovnání. Po nabití vodíkem byly vzorky vyleštěny a poměděny, aby bylo zabráněno desorbci vodíku. [33]

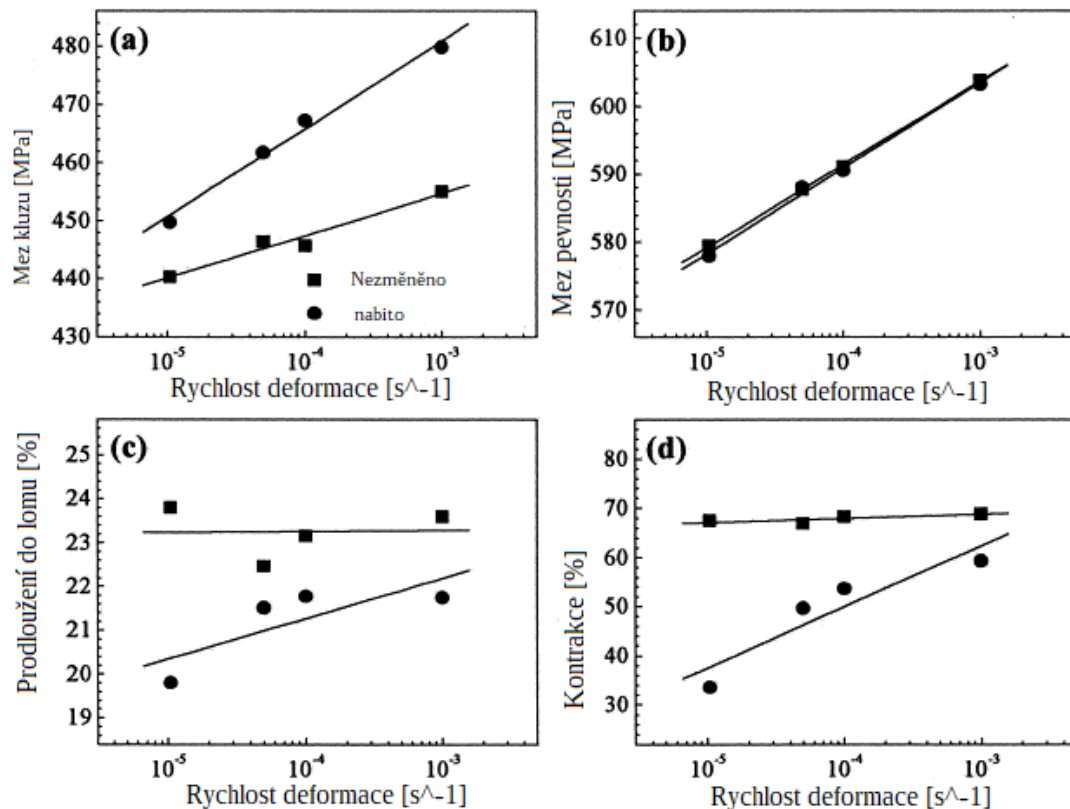
Koncentrace vodíku ve vzorcích byla 2,4ppm ve vzorcích s hustotou proudu 100A/m² a 1,1ppm ve vzorcích s hustotou proudu 10A/m². [33]

Byly provedeny zkoušky tahem na vzduchu za specifických rychlostí deformace. Pro zkoušky za zvýšených teplot byla použita pec se třemi oblastmi.

Zjistili, že když je tato ocel nabita vodíkem, derivace závislosti meze kluzu na rychlosti deformace je na pokojové teplotě vyšší, mez pevnosti je nezměněná, prodloužení do lomu a kontrakce jsou menší a zvyšují se s deformací jak vyplývá z obrázků 13 a 14.



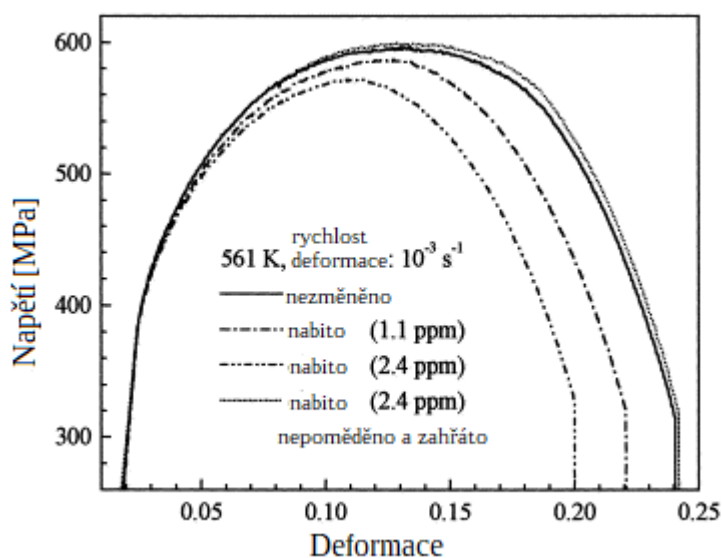
Obr 13: Obvyklé napěťové křivky oceli SA508 Cl.3 za pokojové teploty: (a) napěťové křivky; (b) oblast meze kluzu [33]



Obr. 14: Plastické vlastnosti oceli SA508 Cl.3 v závislosti na rychlosti deformace.[33]

Zatímco v nezměněném stavu měla ocel za pokojové teploty plastický lom spojováním mikroductin. Bylo málo křehkých plošek, dokonce i kolem vměstků. Ve vzorcích nabitých vodíkem ovšem byl částečně křehký lom, u nějž se podíl křehkého lomu zvětšoval s velikostí vměstků. Za nízké rychlosti deformace byly plochy křehkého lomu kolem větších vměstků. [33]

Na obrázku 15 jsou napěťové křivky oceli SA508 Cl.3. Zjistili, že přítomnost vodíku vede ke změkčení. Větší hustota proudu při nabíjení vede k dřívějšímu změkčení. Také zjistili, že když vzorek byl zahřát bez pokrytí mědi po 6 hodin, vodík z něj vyprchal a neměl vliv na pevnostní vlastnosti.[33]



Obr.15: Napěťové křivky na 561K [33]

Ocel vykazovala na teplotě 561K plastický lom jak v nezměněném stavu, tak nabitá vodíkem. Lom se primárně děl spojováním mikroductin.[33]

7 Analýza vlivu základních parametrů kování na vývoj struktury a mechanických vlastností výkovků tlakových nádob

7.1 Vliv deformace a chlazení

Arun S. Thakare a spol. vzali 12 vzorků oceli 34CrMo4 deformovali je skutečnou deformací 0 až 0,6 s krokem 0,2 na teplotě 1050°C a potom je chladili v peci, na vzduchu a pod proudem vzduchu. Poté provedli zkoušku tahem, Vickersovu zkoušku tvrdosti, zkoušku na Charpiho kladivu, a mikrostrukturní analýzu. [34]

Výsledky, které dostali jsem zkomprimoval do tabulky 7.

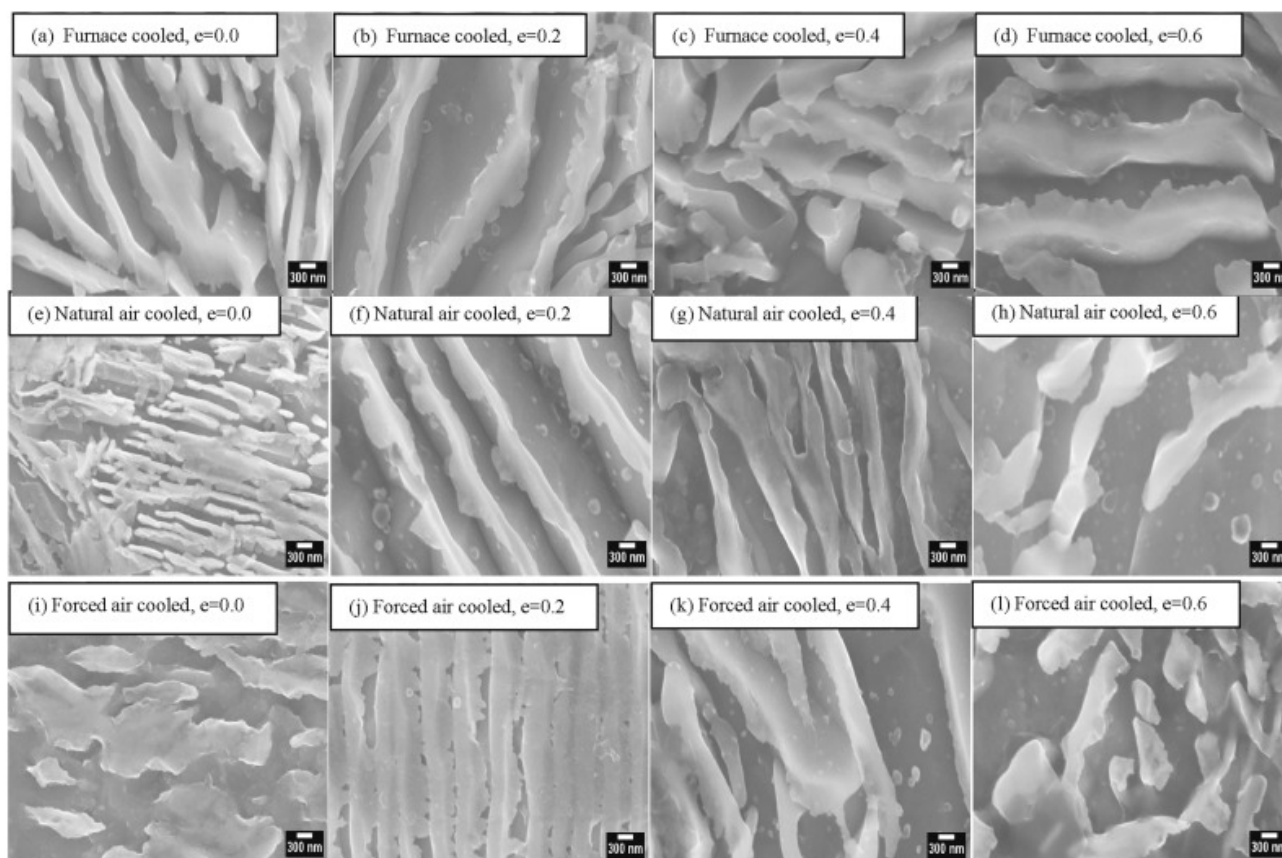
Tabulka 7: Parametry deformace a mechanické vlastnosti [34]

Vzorek	Deformace[-]	Typ chlazení	Pevnost v tahu[MPa]	Tvrdost [HV]	Lomová práce J]
1	0	Pec	548	157,5	49,5
2	0	Vzduch	644	184	44,95
3	0	Tlakový vzduch	721	210	43
4	0,2	Pec	565	191	51,73
5	0,2	Vzduch	738	261	41,2
6	0,2	Tlakový vzduch	781	283	34,13
7	0,4	Pec	564	184	54
8	0,4	Vzduch	720	248	39,53
9	0,4	Tlakový vzduch	774	293	34,86
10	0,6	Pec	617	194	42,36
11	0,6	Vzduch	737	264	33,9
12	0,6	Tlakový vzduch	790	302	33,63

Je vidět, že s rychlejším chlazením se zvyšují pevnost a tvrdost a snižuje lomová práce.

Pevnost v tahu a tvrdost se s deformací také zvyšují. Lomová práce se při chlazení na vzduchu a pod proudem vzduchu snižuje. Ale při chlazení v peci se lomová práce do $\epsilon=0,4$ zvyšovala a potom teprve začala klesat.

Mikrostruktura je zobrazena na obrázku 16.



Obr. 16: Mikrostruktura sledovaná skenovacím elektronovým mikroskopem. Deformace se zvyšuje zleva doprava, rychlost chlazení se zvyšuje odshora dolů.

Vzorky chlazené v peci mají hrubou feriticko-perlitickou mikrostrukturu. Deformace austenitu za tepla narušila normální nukleaci cementitu a feritu v perlitu. Cementit je zploštělý a rozšířený a perlit má hrubou rovnoosou strukturu. Na některých místech jsou dokonce cementitické lamely přerušené. Toto je jedním důvodem, proč mají vzorky deformované na 0,2 a 0,4 větší pevnost a houževnatost. Ovšem ve vzorcích deformovaných na 0,6 mají cementitické lamely ostré hrany, což naopak snižuje pevnost.[34]

Vzorky, které chladly na vzduchu, mají jemnozrnou feriticko-bainitickou mikrostrukturu, ve které jsou rozptýlená malá zrnka karbidů. Při nízkých hodnotách deformace bainit zhrubnul, což vedlo k nižším hodnotám pevnosti, zatímco při vyšších hodnotách deformace jsou ferit a bainit velmi blízko k sobě a mají acikulární charakter.[34]

Vzorky chlazené proudem vzduchu měly jemnou feriticko-bainitickou mikrostrukturu s ještě menšími zrnky karbidů. Bylo v nich více bainitu a méně feritu než ve vzorcích, které chladly volně. Mikrostruktura byla na nízkých hodnotách deformace méně acikulární, ale na vyšších se stala acikulární a narušenou, což vedlo ke zvýšení pevnosti v tahu.[34]

7.2 Vliv tepelného zpracování

Kučera Mazancová použili 4 sady tlakových lahví z oceli 34CrMo4, mikrolegované dusíkem. Všechny čtyři sady byly kované pomocí zpětného protlačování sochoru ohřátého na teplotu 1150°C až 1200°C, poté prodlouženého na trnu v rozmezí teplot 990°C až 1070. Se zpožděním bylo provedeno rychlé chlazení vzduchem. Zpoždění bylo proto, aby bylo zabráněno vzniku martenzitu. Poté byly lahve rotačně zahrdleny. Vzorky byly odebrány ve všech čtyřech krocích. [35]

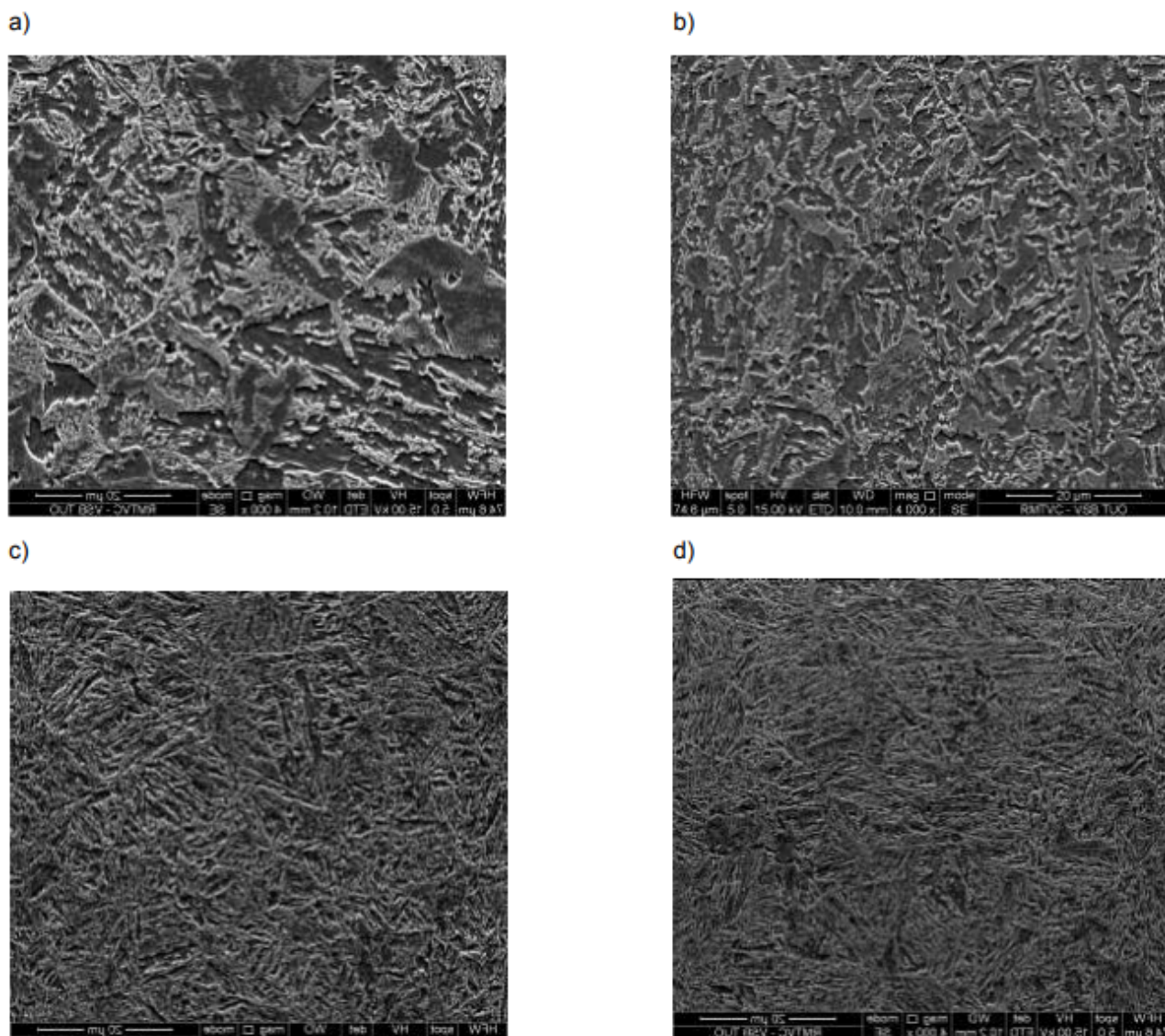
U první sady (HT1) bylo počkáno se zrychleným chlazením dokud neměl polotovár teplotu 600°C. Druhá sada (HT2) byla normalizačně žíhána na teplotě 890°C po dobu 50 minut a dále ochlazená na pokojovou teplotu rychlostí mezi 2,5°C*s⁻¹ a 7°C*s⁻¹. Třetí sada (HT3) byla také normalizačně žíhána, ale potom byla kalena rychlostí mezi 30°C*s⁻¹ a 35°C*s⁻¹ z teploty 890°C a popuštěna na teplotě 590°C. Čtvrtá sada (HT4) byla také kalena a popuštěna, ale popouštění probíhalo na teplotě 540°C. [35]

Z lahví v těchto sadách odebrali na identických místech vzorky pro zjištění lomové práce za -50°C, meze kluzu, pevnosti, prodloužení do lomu, tvrdosti a mikrotvrdosti. Dále sledovali mikrostrukturu světelným mikroskopem a skenovacím elektronovým mikroskopem (obr.17). [35]

Mechanické vlastnosti jsou v tabulce 8.

Tab.8: Mechanické vlastnosti po různých tepelných zpracováních.

Sada	R _e [MPa]	R _m [MPa]	E[%]	Lomová práce[J*cm ⁻²]	Tvrdost[HB]
HT1	824	1102	17,3	14	303
HT2	778	992	18,6	10	291
HT3	1142	1191	16,7	50	360
HT4	1105	1172	16,1	61	350



Obr.17: Obrázky mikrostruktur ze skenovacího elektronového mikroskopu. a) HT1, b) HT2, c) HT3, d) HT4 [35]

Lahve skupiny HT1 (chlazení na vzduchu) měly převážně bainitickou mikrostrukturu, s trochou volného feritu a perlitu.[35]

Lahve skupiny HT2 (normalizační žihání) měly převážně feriticko-perlitickou mikrostrukturu s trochou bainitu. Měly oproti skupině HT1 zvýšenou tažnost, ale sníženou mez kluzu, pevnost lomovou práci za -50°C a tvrdost.[35]

Lahve skupiny HT3 (kalení a popouštění na 590°C) měly převážně martenzitickou mikrostrukturu s trochou acikulárního feritu a kulovými částicemi karbidů. Měly oproti skupině HT1 výrazně zvýšenou mez kluzu a tvrdost, extrémě zvýšenou lomovou práci za -50°C , zvýšenou pevnost a sníženou tažnost.[35]

Lahve skupiny HT4 (kalení a popouštění na 540°C) měly také převážně martenzitickou mikrostrukturu. Měly vůči skupině HT3 snížené mechanické vlastnosti, kromě lomové práce, která byla vyšší.

7.3 Vlastní experiment.

Bylo vzaty vzorky ze dvou 50l lahví z oceli 34CrMo4, označených 1 a 7. Lahve měly vnější průměr 229mm a tloušťku stěny 7,3mm. Byly vyrobeny pomocí zpětného protlačování postupem firmy Vítkovice Cylinders.

Z každé lahve byly vzaty dva vzorky na zkoušku ohybem, dva vzorky na tahovou zkoušku, tři vzorky na zkoušku vrubové houževnatosti, dva vzorky na zkoušku tvrdosti a jeden vzorek na zkoušku tlakem.

7.3.1 Zkouška ohybem

Zkouška ohybem proběhla na stroji AMSLER podle standardu QI-ISO-LAB2-10-25 z normy ČSN EN ISO 7438. Vzorky byly ohnuty do úhlu 180°. Zkouška probíhala za pokojové teploty. Výsledky jsou v tabulce 9.

Tab.9: Výsledky zkoušky ohybem.

Vzorek	Průměr tvářecího tělesa	Rozměry vzorku	Úhel ohybu	Výsledek
	[mm]	[mm]	[°]	
7-1	50	7,9*32*150	180	Bez praskliny
7-2		8,2*32*150		Bez praskliny
1-1		8,2*32*150		Bez praskliny
1-2		8,5*32*150		Bez praskliny

Jak se ukázalo, vzorky mají dostatečnou tažnost za studena na to, aby vydržely ohyb v úhlu 180°.

7.3.2 Tahová zkouška

Tahová zkouška podle standardu QI-ISO-LAB2-10-29 z normy ČSN EN ISO 6892-1-A byla provedena za teploty 23°C. Vzorky byly namáhány do minimálního vyžadovaného prodloužení (A=16%). Výsledky jsou v tabulce 10.

Tab.10: Výsledky tahové zkoušky

Vzorek	a[mm]	b[mm]	S[mm ²]	l[mm]	R _{0,2} [MPa]	R _M [MPa]	A[%]	Z[%]
Požadavky					>825	975 až 1099	>16	-
7-1	8,30	8,95	74,29	50	933	1006	16	-
7-2	8,28	9,06	75,02	50	939	1017	16	-
1-1	7,97	9,06	72,21	50	916	999	16	-
1-2	8,06	9,07	73,10	50	925	1009	16	-

Jak je vidět, obě lahve vydržely natažení z 50mm na 58mm bez porušení. Jejich mez kluzu byla nad dolní toleranci a jejich pevnost byla toleranci.

7.3.3 Zkouška lomové houževnatosti

Zkouška lomové houževnatosti podle standardu QI-ISO-LAB2-10-41 z normy ČSN EN ISO 148-1 proběhla na vzorcích zmrazených na -50°C. Před provedením zkoušky byly ve vzorcích vybroušeny vruby tvaru V. Výsledky zkoušky lomové houževnatosti jsou v tabulce 11.

Tab.11: Výsledky zkoušky lomové houževnatosti.

Požadavky			KCV _{min} [J*cm ⁻²]	KCV _{prům} [J*cm ⁻²]
			32	40
Vzorek	b[mm]	l[mm]	Lomová práce [J*cm ⁻²]	Průměr [J*cm ⁻²]
7-1	8,30	10	89	88,7
7-2	8,30	10	89	
7-3	8,30	10	88	
1-1	7,75	10	82	86
1-2	7,75	10	84	
1-3	7,75	10	92	

Jak je vidět, obě lahve měly lomovou houževnatost více, než dvakrát vyšší, než bylo vyžadováno.

7.3.4 Zkouška tvrdosti podle Brinella

Zkouška tvrdosti a mikrotvrdosti podle Brinella podle standardu QI-ISO-LAB2-10-40 z normy ČSN EN ISO 6506-1 byla provedena zátěží 187,5 N pomocí kuličky z wolframu o průměru 2,5mm. Výsledky zkoušky tvrdosti jsou v tabulce 12.

Tab.12 Výsledky zkoušky tvrdosti podle Brinella.

Vzorek	7-1	7-2	7-3	1-1	1-2	1-3
HBW 2,5/187,5	302	304	333	340	331	332

Průměr	313	334
--------	-----	-----

Výsledky zkoušky tvrdosti jsou rozhodně jsou mezi hodnotami pouze dokované lahve a zakalené lahve.

7.3.5 Zkouška zploštěním.

Zkouška zploštěním podle normy ČSN EN ISO 8492 na lise o maximální zátěži 40t.

Výsledky tlakové zkoušky jsou v tabulce 13. Další dva vzorky byly odebrány z lahve označené 10 a také prošly touto zkouškou.

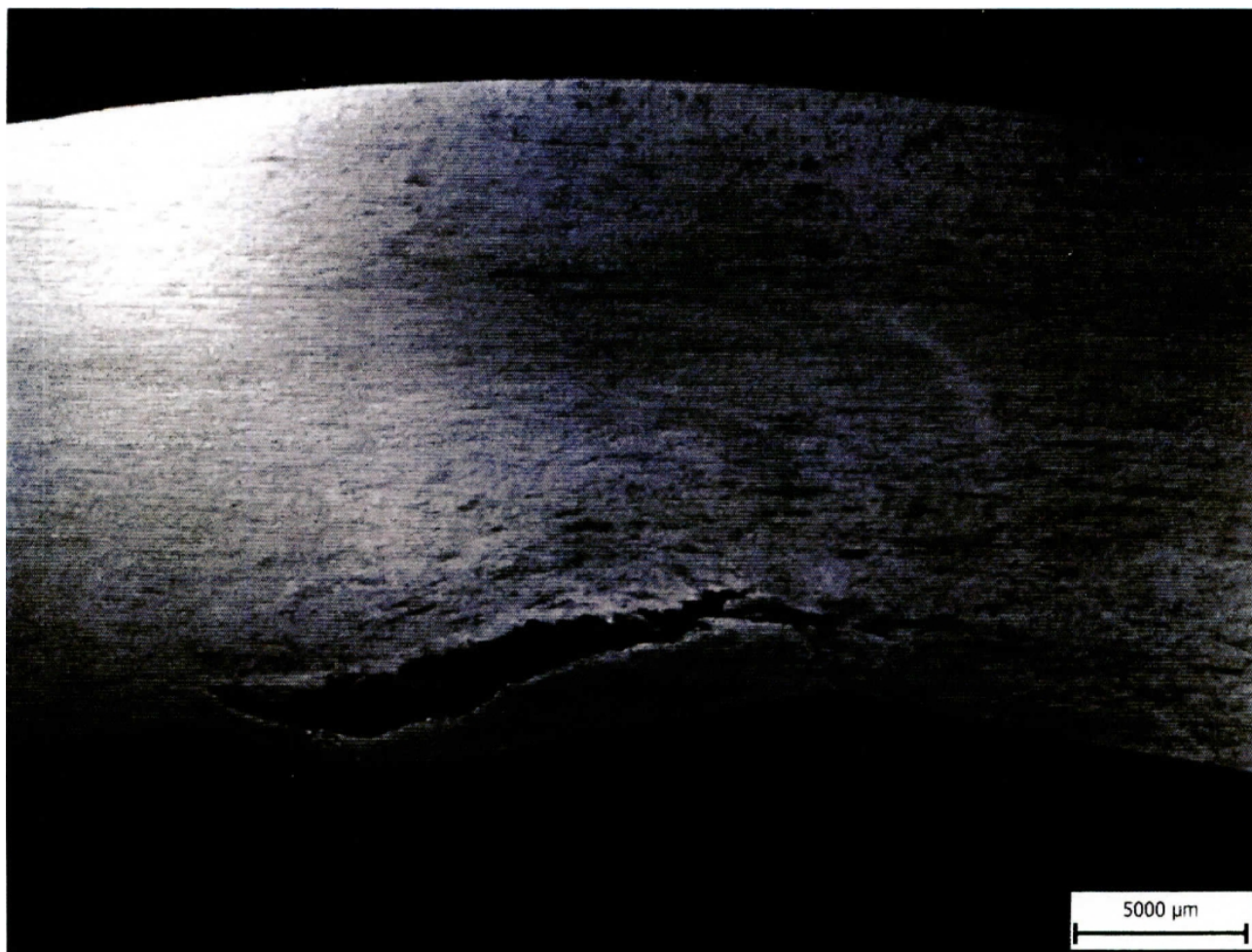
Tab 13: Výsledky tlakové zkoušky

Vzorek	Vnější průměr lahve [mm]	Tloušťka stěny [mm]	Šířka vzorku [mm]	Vzdálenost mezi kovádky [mm]	Výsledek
7-1	229	7,2	32	72	Bez prasklin
1-1	229	8,2	32	72	Bez prasklin

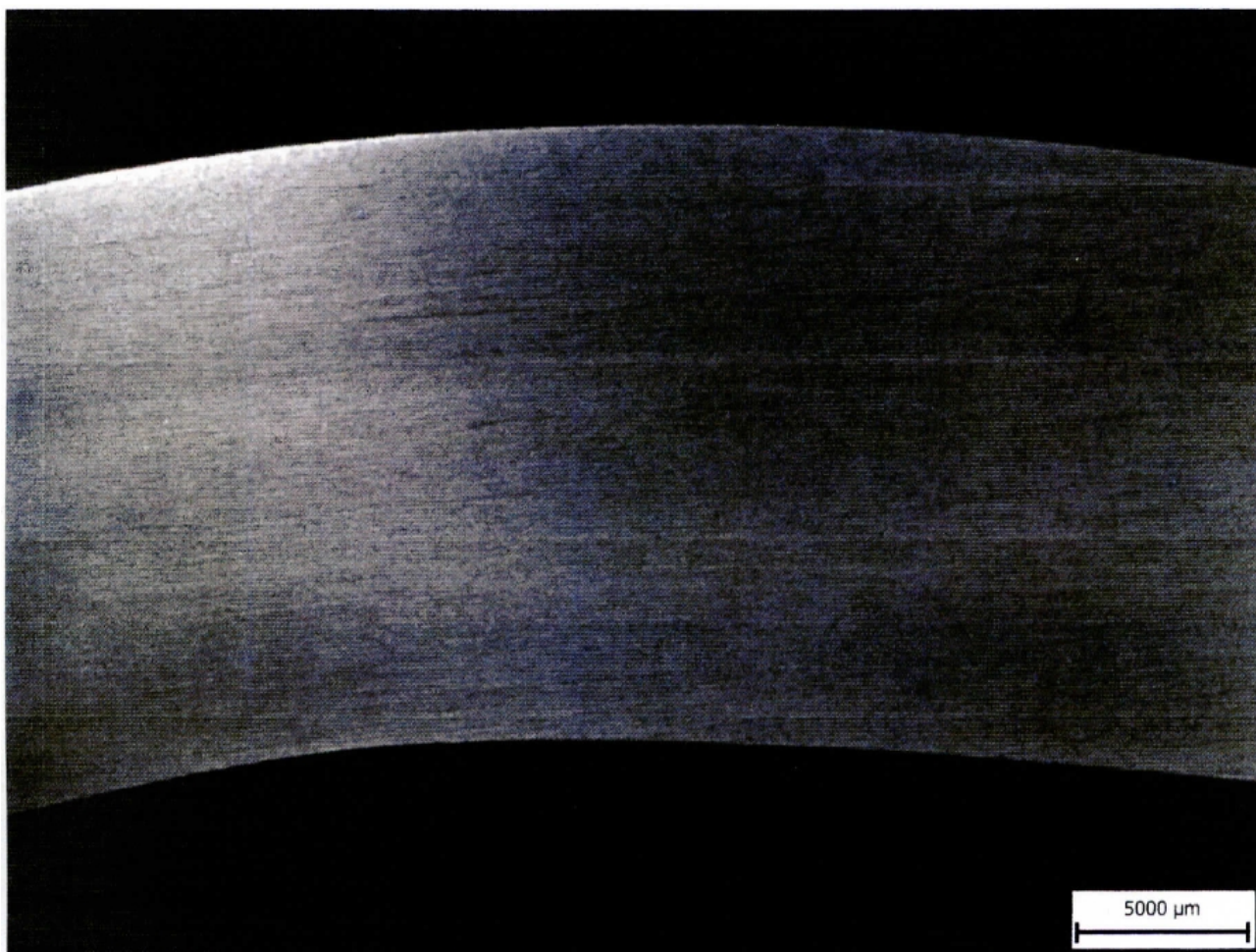
Výsledky tlakové zkoušky ukázaly, že obě lahve jsou mají dostatečnou tvařitelnost.

7.3.6 Zkoušení makrostruktury

Byly přijaty dva vzorky ze zkoušky zploštěním, z lahve označené 10. V těchto byly praskliny. Tyto dva vzorky byly naleptány podle standardu QI-ISO-LAB3-40-01. Leptání proběhlo v digestoři MERCI. Snímky byly pořízeny stereomikroskopem SZX10-69166 a invertovaný mikroskop GX-50 fy OLYMPUS -69179. Fotky makrostruktury jsou na obrázcích 18 a 19.



Obr. 17 Makrostruktura vzorku 10-7



Obr 18: Makrostrukta vzorku 10-1

Z obrázků 15 a 16 je vidět, že ve vzorku 10-7 je prasklina a ve vzorku 10-1 není.

8 Závěr

Ve srovnání s výsledky z literární rešerše měly lahve 1 a 7 srovnatelnou mez kluzu a pevnost s lahvemi normalizačně žíhanými po dokování.

Jejich tvrdost ovšem byly spíše srovnatelná s kalenými lahvemi.

Jejich lomová práce byla výrazně vyšší, než údaje z literární rešerše.

Lahve 1 a 7 uspěly v zátěžových testech ohybem a zploštěním, i v tahové zkoušce. Způsob, kterým byly vyrobeny je tedy vhodný pro výrobu tlakových lahví.

Lahev 10 v jedné ze zkoušek zploštěním neuspěla, objevila se na jednom ze vzorků z ní prasklina.

Vítkovický způsob výroby lahví, tedy zpětné protlačení na jeden ohřev a poté zahrdlení v dalším ohřevu produkuje lahve se srovnatelnými pevnostními vlastnostmi s lahvemi, které byly kaleny a popuštěny, ale s vyšší lomovou prací.

Mají ovšem riziko nedostatečné tažnosti.

- [1] **Vodík**, *Wikipedie, otevřená encyklopedie* [online] 13.08.2003, poslední revize 02.04.2021, citováno 23.04.2021 Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Vodík>
- [2] Supík, **Výhřevnost paliv a jejich spalné teplo** [online] 26.08.2015, poslední revize 12.10.2019, citováno 21.01.2021. Dostupné z: <https://nejen.cz/vlastnosti-material%C5%AF-f56/vyh%C5%99evnost-paliv-a-jejich-spalne-teplo-t20.html>
- [3] **VÍTKOVICE Heavy Machinery vykovaly novou obří láhev na vodík**, *Ostrava Online* [online] srpen 2017, dostupné z: <https://www.ostrava-online.cz/zpravy/vitkovice-heavy-machinery-vykovaly-novou-obri-lahev-na-vodik>
- [4] **Projektový záměr OL na H₂**, vnitřní dokument Vítkovice Heavy Machinery
- [5] David Chen and Fengqi You, **Pressure Vessels**, *Process Design* [online] 13.1.2014, poslední revize 14.1.2014,. Dostupné z: (https://processdesign.mccormick.northwestern.edu/index.php/Pressure_Vessels)
- [6] **Pressure Vessels – Everything you need to know**, *YENA Engineering* [online], Dostupné z: <https://yenaengineering.nl/pressure-vessels-everything-you-need-to-know/>
- [7] DEY, Anup Kumar, **Pressure Vessel Nozzles: Definition, Types, Allowable Loads and Design**, *What is Piping*, [online], dostupné z: <https://whatispiping.com/pressure-vessel-nozzle-types>
- [8] **Pressure vessel size chart**, *Bulldog Steel Products Inc.*, [online], 2020, Dostupné z: <https://www.bulldogsteel.com/pressure-vessel-size-chart.html>
- [9] KRÁTKÝ, Štěpán. **Výroba a uskladnění vodíku** [online]. Brno, 2012, 51s. Bakalářská práce na Fakultě strojního inženýrství Vysokého Učení Technického v Brně v energetickém ústavu. Dostupné z: <<http://core.ac.uk/download/pdf/30292772.pdf>>
- [10] **Hydrogen tank**, *Wikipedia* [online] 01.01.2008, poslední revize 22.01.2021, Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_tank
- [11] Andreas Züttel, **Materials for hydrogen storage**, *Materials Today*, Volume 6, Issue 9, 2003, Strany 24-33, ISSN 1369-7021, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2), Dostupné z : (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702103009222>)
- [12] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, **Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review**, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 9, 2007, Pages 1121-1140, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>. [online]

[cit. 04.02.2021]dostupné z:

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906005866>)

[13] BARANEC, Vít. **Výroba tlakových lahví k přepravě plynu z korozivzdorné oceli** [online]. Ostrava, 2016, 52s. Bakalářská práce na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství Vysoká školy báňské - Technické univerzity Ostrava [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://dspace.vsb.cz/handle/10084/114620> .

[14] **What is a pressure vessel?**, *Wattco* [online]dostupné z:

<https://www.wattco.com/2015/02/what-is-a-pressure-vessel/>

[15]César, Boró Martin, **NOZZLE DESIGN: THE WEAK POINT OF EVERY EQUIPMENT**, *arveng* [online]02/12/2019, dostupné z: <https://arvengtraining.com/en/nozzle-design-the-weak-point-of-every-equipment/>

[16] Greger, Miroslav, **Postup kování tlakových nádob na vodík**, 2019

[17] Greger, Miroslav, **Výroba ocelových lahví pro technické plyny**, 2017

[18] Petržela Jiří, **Doprovodný text k záběrům a simulacím tváření na protlačovacích linkách P1 a P3**, 23.2.2021, vnitřní text Vítkovice Cylinders

[19] **Výrobní technologie**, *Vítkovice Cylinders* [online],dostupné z:

<http://www.vitkovicecylinders.cz/cs/vyrobni-technologie/a-4/>

[20]Greger, Miroslav **Technologie Výroby lahví pro technické plyny**, 2021, VŠB-TU Ostrava.

[21]A. I. Ziza and V. V. Tsukanov, **Optimalization of Thermal and Deformation Effect during plastic Deformation and Thermal Treatment of Hot Rolled Heavy Wall Pipes Made of Medium Carbon Martensitic Steel**, IOP Conf. Ser.: *Mater. Sci. Eng.* 287 012015 [online] 2017 dostupné z:

https://www.researchgate.net/publication/322217746_Optimization_of_Thermal_and_Deformation_Effect_during_Plastic_Deformation_and_Thermal_Treatment_of_Hot_Rolled_Heavy_Wall_Pipes_Made_of_Medium_Carbon_Martensitic_Steel

[22]Greger, Miroslav, **Vliv vodíku na vlastnosti ocelí vysokotlakých nádob na vodík a možnosti jejich ověřování**, Ostrava, 2017

[23] **Stress in Thick-Walled Cylinders – or tubes**, *The Engineering ToolBox*, [Dostupné z: (https://www.engineeringtoolbox.com/stress-thick-walled-tube-d_949.html)

[24]Becton, Matthew & Wang, Xianqiao.. **Grain-size Dependence of Mechanical Properties in Polycrystalline Boron-Nitride: A Computational Study**. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 17. 10.1039/c5cp03460d. [Online] dostupné z:

https://www.researchgate.net/publication/280629399_Grain-size_Dependence_of_Mechanical_Properties_in_Polycrystalline_Boron-Nitride_A_Computational_Study

[25]Niklas Ehrlin, Christina Bjerken, Martin Fisk, **Cathodic hydrogen charging of Inconel 718**, *AIMS Materials Science*, 3(4): 1350-1364, DOI: 10.3934/matricsci.2016.4.1350 ,[online] 2016, dostupné z: <https://www.aimspress.com/fileOther/PDF/Materials/matricsci-03-01350.pdf>

[26] **Pressure Test Procedures**, *SLAC*, [online] 2015 dostupné z: <https://www-group.slac.stanford.edu/esh/eshmanual/references/pressureProcedTest.pdf>

[27] Francis Brown, **Pressure Vessel Fatigue**, *National board of Boiler and pressure vessel inspectors* [online]2010 dostupné z: <https://www.nationalboard.org/index.aspx?pageID=164&ID=441>

[28] **Why NDT is essential in any inspection?** *N.A.R.S.U.L Design*, [online] dostupné z: <https://nasruldesign.weebly.com/ndt---brief-overview.html>

[29] **Flattening and flaring test**, *Nusatek*[online] dostupné z: <http://www.nusatek.com/mechanical-testing/flattening-test-flaring-test.html>

[30] SCHINDLER, Patrik. *Vliv vysokotlakého vodíku na kinetiku růstu trhlin ocelí pro výrobu tlakových lahví*[online]. Ostrava, 2018, 78s. Diplomová práce na fakultě metalurgia a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/128897> .

[31] Joseph F. Ball PE, **Specification of Rupture Disk Burst Pressure**, *The national board of boiler and pressure vessel inspectors*[online]2011 dostupné z : <https://www.nationalboard.org/index.aspx?pageID=164&ID=381>

[32]Arnaud Macadre, Maxim Artamonov, Saburo Matsuoka, Jader Furtado, **Effects of hydrogen pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of Ni–Cr–Mo steel candidate for a storage cylinder of a 70MPa hydrogen filling station**, *Engineering Fracture Mechanics*, Volume 78, Issue 18, 2011, Pages 3196-3211, ISSN 0013-7944, [online] dostupné z: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794411003535>)

- [33]X.Q. Wu, I.S. Kim, **Effects of strain rate and temperature on tensile behavior of hydrogen-charged SA508 Cl.3 pressure vessel steel**, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 348, Issues 1–2, 2003, ISSN 0921-5093, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00737-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00737-2). [Online], dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509302007372>
- [34]Arun S. Thakare, S.P. Butee, K.R. Kambale, **Microstructural aspects of tensile strength, toughness and wear for 34CrMo4 steel**, *Materials Today: Proceedings*, 2021, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.329>. [Online], dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321004181>
- [35]Kučera Petr, Mazancová Eva, **RELATION BETWEEN THE GRAIN SIZE DEVELOPMENT AND MECHANICAL PROPERTIES OF 34CrMo4 STEEL AFTER FOUR TYPES OF TREATMENT**, *Metal2015*. [online]2015, dostupné z <http://konsys2.tanger.cz/files/proceedings/21/papers/4061.pdf>